

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université El-Hadj Lakhder - BATNA –



# THÈSE



Présentée au Département des Sciences de la Matière  
Faculté des Sciences

pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE**

**Option : Physique des matériaux**

Par

**Houda GHAMRI**

Thème

## **CONTRIBUTION DE LA MÉTHODE DES SOUS-RÉSEAUX À L'AMÉLIORATION DU CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES**

Soutenue le 28/11/2013, devant le jury :

Président :	E. BELBACHA	Professeur	U. Batna
Rapporteur :	A. BELGACEM-BOUZIDA	Professeur	U. Batna
Examineurs :	Y. DJABALLAH	M. C. A	U. Batna
	Z. BOUMERZOUG	Professeur	U. Biskra
	D. BRADAI	Professeur	U.S.T.H.B.
	H. BAAZIZ	M. C. A	U. M'sila

*À mes parents,  
Pour votre soutien depuis toujours.*

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur A. BELGACEM-BOUZIDA, Professeur à l'université de Batna, et à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet intéressant et pour son précieux soutien. Ses compétences et ses encouragements, hautement sollicités, ont contribué à la réussite de ce travail.

Je remercie également Monsieur E. BELBACHA, Professeur à l'université de Batna, qui ma fait l'honneur de s'intéresser à ce travail proposé, et de présider le jury.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur Y. DJABALLAH, Maître de Conférences, à l'université de Batna, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour m'avoir aidé constamment. Ses conseils, ses encouragements, sa gentillesse et surtout la patience qu'il m'a témoignée tout au long de ces années m'ont été d'une grande importance quant à la réalisation de ce travail. Je lui adresse également mes vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Z. BOUMERZOUG, Professeur à l'université de Biskra, pour sa participation au jury de thèse comme examinateur. Il a été mon encadreur de Magister.

Je voudrais aussi témoigner toute ma gratitude à Messieurs D. BRADAI, Professeur à l'USTHB, et H. BAAZIZ, Maître de Conférences, à l'université de M'sila, pour avoir accepté de constituer mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur A. HIDOUSSI, pour son aide à faire des calculs ab-initio qui a été plus que précieuse.

Enfin que toute ma famille trouve ici l'expression de mon profond respect. Merci grandement à mes chers parents, mon amie intime Salima, mon mari Mohamed, mes frères, mes sœurs, Toufik, Taha-Houssine, Hamoudi, Amina et Rayan.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

- Merci à tous -

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.</b> . . . . .	<b>2</b>
<b>CHAPITRE I : LES DIAGRAMMES DE PHASES, LA THERMODYNAMIQUE ET LA CRISTALLOGRAPHIE</b>	
<b>I.1 INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>I.2 DIAGRAMMES DE PHASES</b> . . . . .	<b>8</b>
I.2.1 Définitions . . . . .	8
I.2.2 Règle des phases . . . . .	10
<b>I.3 DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES</b> . . . . .	<b>10</b>
I.3.1 Diagrammes avec miscibilité totale à l'état solide . . . . .	11
I.3.2 Règles de miscibilité . . . . .	12
I.3.3 Diagrammes avec miscibilité partielle à l'état solide . . . . .	12
I.3.4 Diagrammes comportant des phases intermédiaires. . . . .	14
<b>I.4 THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS</b> . . . . .	<b>17</b>
I.4.1 Grandeurs extensives et intensives . . . . .	17
I.4.2 Équation fondamentale : énergie de Gibbs. . . . .	18
I.4.3 Grandeurs molaires partielles. . . . .	19
I.4.4 Relation de Gibbs – Duhem. . . . .	20
I.4.5 Équilibre d'un système thermodynamique. . . . .	21
I.4.6 Équilibre d'un système hétérogène . . . . .	22
I.4.7 Les états de références . . . . .	23
I.4.8 Les grandeurs de mélange. . . . .	24
I.4.9 L'activité et les grandeurs d'excès . . . . .	26
<b>I.5 PRINCIPE DE DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES.</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>I.6 CRISTALLOGRAPHIE.</b> . . . . .	<b>30</b>
I.6.1 Corrélation avec la thermodynamique . . . . .	30
I.6.2 Symétrie du cristal . . . . .	30
I.6.3 Structures cristallines . . . . .	33
<b>I.7 CONCLUSION.</b> . . . . .	<b>36</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> . . . . .	<b>36</b>

## CHAPITRE II : LA MÉTHODE CALPHAD

<b>II.1</b>	<b>INTRODUCTION.</b> . . . . .	<b>40</b>
<b>II.2</b>	<b>PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE CALPHAD.</b> . . . . .	<b>41</b>
	II.2.1 Sélection des données . . . . .	43
	II.2.2 Sélection des modèles thermodynamiques. . . . .	45
	II.2.3 Principe de l'optimisation . . . . .	45
<b>II.3</b>	<b>DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS PURS.</b> . . . . .	<b>46</b>
	II.3.1 Contribution magnétique. . . . .	46
	II.3.2 Stabilité du réseau . . . . .	48
<b>II.4</b>	<b>MODÈLES THERMODYNAMIQUES UTILISÉS POUR LES SOLUTIONS ET LES COMPOSÉS</b> . . . . .	<b>48</b>
	II.4.1 Modélisation de l'énergie de Gibbs . . . . .	48
	II.4.2 Modèle des phases stœchiométriques . . . . .	49
	II.4.3 Modèles des solutions de substitution désordonnées . . . . .	50
	II.4.4 Modèles des solutions interstitielles désordonnées . . . . .	55
	II.4.5 Modèle des phases ordonnées; modèle des sous-réseaux . . . . .	55
<b>II.5</b>	<b>LOGICIELS DE CALCUL</b> . . . . .	<b>56</b>
<b>II.6</b>	<b>CONCLUSION</b> . . . . .	<b>57</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> . . . . .	<b>58</b>

## CHAPITRE III : DESCRIPTION DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX

<b>III.1</b>	<b>INTRODUCTION.</b> . . . . .	<b>62</b>
<b>III.2</b>	<b>MODÈLE GÉNÉRALISÉ DES SOUS-RÉSEAUX</b> . . . . .	<b>63</b>
	III.2.1 Définition de la fraction de sites. . . . .	63
	III.2.2 Énergie de Gibbs molaire . . . . .	65
	III.2.3 Cas particuliers. . . . .	70
<b>III.3</b>	<b>MODÈLES EN DEUX SOUS-RÉSEAUX.</b> . . . . .	<b>71</b>
	III.3.1 Substitution sur un seul sous-réseau . . . . .	71
	III.3.2 Substitution sur deux sous-réseaux . . . . .	74
<b>III.4</b>	<b>APPLICATIONS DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX.</b> . . . . .	<b>79</b>
	III.4.1 Phases interstitielles . . . . .	79
	III.4.2 Composés intermétalliques complexes. . . . .	84
	III.4.3 Transformations ordre-désordre . . . . .	88
	III.4.4 Liquides ioniques. . . . .	94

<b>III.5</b>	<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>97</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES . . . . .</b>	<b>97</b>
<b>CHAPITRE IV : APPLICATION DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX À L'OPTIMISATION DES DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES</b>		
<b>IV.1</b>	<b>INTRODUCTION . . . . .</b>	<b>101</b>
<b>IV.2</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Ho-Te . . . . .</b>	<b>101</b>
	IV.2.1 Données de la littérature . . . . .	102
	IV.2.2 Modélisation . . . . .	104
	IV.2.3 Optimisation. . . . .	107
	IV.2.4 Résultats et discussion. . . . .	109
<b>IV.3</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Sn-Te . . . . .</b>	<b>116</b>
	IV.3.1 Données expérimentales . . . . .	116
	IV.3.2 Modélisation thermodynamique . . . . .	119
	IV.3.3 Optimisation. . . . .	120
	IV.3.4 Résultats et discussion. . . . .	121
<b>IV.4</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Mg-Ni . . . . .</b>	<b>126</b>
	IV.4.1 Données expérimentales . . . . .	126
	IV.4.2 Modélisation thermodynamique . . . . .	128
	IV.4.3 Optimisation. . . . .	132
	IV.4.4 Résultats et discussion . . . . .	134
<b>IV.5</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Co-Sc. . . . .</b>	<b>140</b>
	IV.5.1 Données de la littérature . . . . .	140
	IV.5.2 Modélisation thermodynamique . . . . .	142
	IV.5.3 Optimisation. . . . .	145
	IV.5.4 Résultats et discussion. . . . .	146
<b>IV.6</b>	<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>151</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES . . . . .</b>	<b>152</b>
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE. . . . .</b>	<b>157</b>
	<b>ANNEXE : BASE DE DONNÉES DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS . . . . .</b>	<b>162</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les matériaux qu'utilise l'industrie sont rarement des corps purs ou des mélanges parfaitement homogènes ; ce sont le plus souvent des corps qui comportent plusieurs phases distinctes aux propriétés différentes. Un des principaux problèmes en science des matériaux est de prédire, pour un mélange de corps donné, la structure, la composition et la répartition des phases en présence, qui sont en équilibre les unes avec les autres. La représentation du système sous forme d'un diagramme de phases permet de résumer toutes ces propriétés. La constitution des diagrammes de phases de certains systèmes notamment les systèmes multiconstituants s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. Les informations résultantes de ces méthodes sont souvent incomplètes. Aujourd'hui, l'application des lois de la thermodynamique et l'utilisation des propriétés thermodynamiques des constituants, autrement dit la modélisation thermodynamique, permettent de calculer les diagrammes de phases. La modélisation numérique a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) qui prévaut dans ce domaine, permet d'obtenir un ensemble cohérent de données thermodynamiques. Le principe de cette méthode réside dans la description des énergies de Gibbs de toutes les phases liquides, solides et gazeuses constituant un système à l'aide de fonctions polynomiales dépendant de la température et de la composition. Les coefficients entrant dans ces expressions polynomiales sont optimisés, en utilisant toutes les informations théoriques et expérimentales disponibles, par une méthode d'ajustement aux moindres carrés. La base de données ainsi constituée est ensuite utilisée pour calculer le diagramme d'équilibre et toutes les propriétés thermodynamiques du système étudié.

Dans la plupart des cas, la méthode CALPHAD est appliquée à des phases de solutions, qui seront définies ici comme toute phase dans laquelle il existe une solubilité entre les différents éléments qui la composent. Les quatre principaux types de solutions qui sont actuellement disponibles dans les logiciels CALPHAD sont : (1) les solutions en

substitution désordonnées, (2) les solutions en sous-réseaux -solutions ordonnées-, (3) les solutions ioniques, (4) les solutions aqueuses.

L'énergie de Gibbs des solutions est souvent constituée de trois termes : le terme de référence, le terme idéal et le terme d'excès. Le dernier terme représente la partie importante de la fonction de Gibbs.

Le modèle des solutions de substitution est souvent utilisé pour la modélisation des solutions de substitution désordonnées. Ce modèle ne convient pas à la description des solutions ordonnées. Les différents éléments constituant ces dernières adaptent préférentiellement des sites cristallographiques différents, donc l'hypothèse du mélange aléatoire ne peut pas être appliquée. La presque totalité des diagrammes de phases binaires calculés et répertoriés dans l'ouvrage de Massalski ne prenaient pas en compte la non-stœchiométrie de ces phases. Celles-ci sont souvent prises comme des composés définis stœchiométriques dans un but de simplifier leur traitement. Ainsi ces diagrammes nécessitent des améliorations. Afin d'y remédier un nouveau modèle appelé, modèle des sous-réseaux, a été proposé.

Une phase en sous-réseaux peut être envisagée comme étant composée de sous-réseaux chevauchants, sur lesquels les différents constituants peuvent se mélanger. Elle est généralement de nature cristalline, mais le modèle des sous-réseaux peut également être étendu à considérer les liquides ioniques où le mélange sur les sous-réseaux ioniques est considéré. Le modèle est de nature phénoménologique et ne définit aucune structure cristalline dans sa formulation mathématique générale. Il est possible de définir les relations de paramètres internes qui reflètent la structure en respectant les différents types de cristaux, mais de telles conditions doivent être extérieurement formulées et imposées sur le modèle. Des relations spéciales s'appliquent également si le modèle est utilisé pour simuler les transformations ordre-désordre.

L'idée du modèle de sous-réseaux provient de Temkin [1] avec l'hypothèse que deux sous-réseaux existent dans un cristal ionique. L'entropie de configuration est décrite pour les cations et les anions séparément. Le modèle a, par la suite, été étendu aux systèmes métalliques par Hillert et al. [2,3] et été généralisé pour plusieurs sous-réseaux par Sundman et Ågren [4].

La modélisation en sous-réseaux est aujourd'hui l'une des méthodes les plus prédominantes utilisées pour décrire les solutions et les composés. Elle est tout à fait réussie en tant que *modèle thermodynamique général* de solutions, parce qu'elle est flexible et peut être spécifiquement appliquée pour une variété de types de phases différents s'étendant de phases interstitielles comme l'austénite et la ferrite dans les aciers aux phases intermétalliques de structure ordonnée complexe, comme sigma et phases de Laves, qui ont de larges gammes de composition. En outre, elle peut être étendue pour décrire les relations ordre-désordre entre les phases similaires comme  $\gamma/\gamma'$  dans les superalliages à base de nickel, et être adapté pour tenir compte des liquides ioniques. Sous une forme simplifiée, ce modèle peut techniquement décrire les composés stœchiométriques, où chaque sous-réseau est occupé par un seul type d'atomes, et les solutions de substitution qui peuvent être considérées comme des phases contenant un seul sous-réseau et mathématiquement les mêmes équations générales sont utilisées.

Dans notre étude, nous présenterons tout d'abord les modèles thermodynamiques de la méthode CALPHAD employés lors de ce travail. Les capacités du modèle en sous-réseaux à décrire le comportement de nombreuses phases seront bien détaillées, pour être employé principalement à décrire les composés non-stœchiométriques existant dans les systèmes étudiés.

Notre propre contribution à l'étude des systèmes binaires porte sur les systèmes Ho-Te, Sn-Te, Mg-Ni et Co-Sc dans toute la gamme des compositions et des températures. Les équilibres calculés dans ces systèmes grâce à la base de données établie seront finalement comparés aux renseignements expérimentaux disponibles sur ces systèmes.

Notre travail de thèse est constitué de quatre principaux chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les diagrammes de phases et leurs relations avec la thermodynamique de l'équilibre chimique et la cristallographie.
- Le second chapitre expose l'approche CALPHAD, utilisée pour la modélisation des diagrammes de phases. La présentation du principe et des modèles de cette technique permettra de comprendre les choix que nous avons faits pour modéliser les phases des systèmes auxquels nous nous intéressons dans le cadre de cette thèse.

- Le troisième chapitre est consacré à une description bien détaillée et les possibilités d'application du formalisme des sous-réseaux.
- Le quatrième chapitre concerne les calculs thermodynamiques réalisés au cours de ce travail. Dans ce chapitre, la modélisation et le calcul des diagrammes de phases des systèmes binaires Ho-Te, Sn-Te, Mg-Ni et Co-Sc sont détaillés. L'optimisation est effectuée en utilisant les logiciels Thermo-Calc [5] et Batnabin [6]. Ce chapitre fait aussi l'objet de plusieurs comparaisons de *données expérimentales / calculs thermodynamiques*. Il montre la puissance du modèle des sous-réseaux à la modélisation des différentes phases intermédiaires étendues.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Temkin. Acta Phys. Chim. USSR 20, 411, (1945).
- [2] M. Hillert and L. -I. Stefansson. Acta Chemica Scan. 24, 3618, (1970).
- [3] M. Hillert and M. Waldenstorm. Calphad 1, 97-132, (1977).
- [4] B. Sundman and J. Ågren. J. Phys. Chem. Solids 42, 297-301, (1981).
- [5] B. Sundman, B. Jansson and J. Anderson, Calphad 9, 153-190, (1985).
- [6] Y. Djaballah, Thèse de Doctorat, Université de Batna (Algérie), (2005).

# **CHAPITRE I :**

## **LES DIAGRAMMES DE PHASES, LA THERMODYNAMIQUE ET LA CRISTALLOGRAPHIE**

## SOMMAIRE DU CHAPITRE I

---

<b>I.1</b>	<b>INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>I.2</b>	<b>DIAGRAMMES DE PHASES</b> . . . . .	<b>8</b>
	I.2.1 Définitions. . . . .	8
	I.2.2 Règle des phases. . . . .	10
<b>I.3</b>	<b>DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES</b> . . . . .	<b>10</b>
	I.3.1 Diagrammes avec miscibilité totale à l'état solide . . . . .	11
	I.3.2 Règles de miscibilité. . . . .	12
	I.3.3 Diagrammes avec miscibilité partielle à l'état solide . . . . .	12
	I.3.4 Diagrammes comportant des phases intermédiaires . . . . .	14
<b>I.4</b>	<b>THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS</b> . . . . .	<b>17</b>
	I.4.1 Grandeurs extensives et intensives . . . . .	17
	I.4.2 Équation fondamentale : énergie de Gibbs. . . . .	18
	I.4.3 Grandeurs molaires partielles . . . . .	19
	I.4.4 Relation de Gibbs – Duhem. . . . .	20
	I.4.5 Équilibre d'un système thermodynamique . . . . .	21
	I.4.6 Équilibre d'un système hétérogène . . . . .	22
	I.4.7 Les états de références. . . . .	23
	I.4.8 Les grandeurs de mélange . . . . .	24
	I.4.9 L'activité et les grandeurs d'excès . . . . .	26
<b>I.5</b>	<b>PRINCIPE DE DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES.</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>I.6</b>	<b>CRISTALLOGRAPHIE.</b> . . . . .	<b>30</b>
	I.6.1 Corrélation avec la thermodynamique . . . . .	30
	I.6.2 Symétrie du cristal. . . . .	30
	I.6.3 Structures cristallines . . . . .	33
<b>I.7</b>	<b>CONCLUSION.</b> . . . . .	<b>36</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> . . . . .	<b>36</b>

---

## I.1 INTRODUCTION

Les diagrammes de phases sont des représentations géométriques de systèmes matériels, appelés aussi diagrammes d'équilibre. Ils résument en une simple figure un grand nombre de renseignements sur les constitutions d'équilibre qui par la plupart sont quantitatifs. Ils établissent l'existence de phase notamment les phases solides intermédiaires.

L'existence des diagrammes de phases découle des lois générales de la thermodynamique chimique. Depuis la mise en œuvre des moyens de calcul automatique, la thermodynamique chimique permet la modélisation numérique des diagrammes de phases à partir de ses lois générales et ainsi de prévoir ou de confirmer quelles phases coexistent à l'état d'équilibre.

La structure cristalline est l'une des bases qui doivent être considérées dans la modélisation de la phase solide pour lui associer le bon modèle, surtout bien le modèle en sous-réseaux.

Un bref aperçu sur les diagrammes de phases, les règles de la thermodynamique et la cristallographie est donnée dans ce chapitre.

## I.2 DIAGRAMMES DE PHASES

### I.2.1 Définitions

Avant d'entreprendre l'étude des équilibres, il nous faut établir quelques définitions générales, essentielles à la bonne compréhension des sections qui vont suivre.

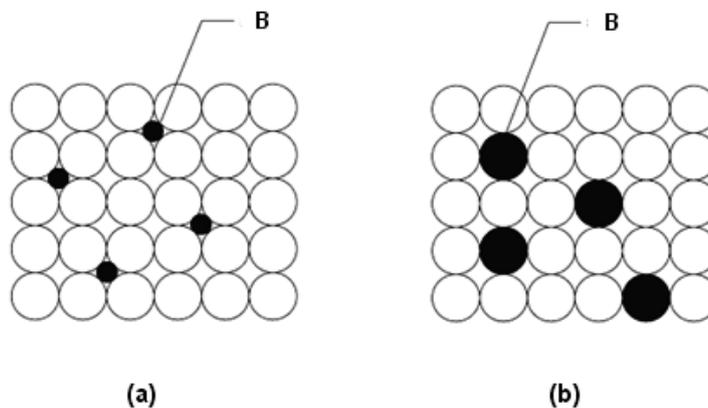
Un **composant** est un corps pur chimiquement défini. Ce peut être un élément simple (p.ex. : Fe, Cu, S, etc.) ou un composé chimique qui un corps composé de plusieurs éléments dans les proportions fixes (p.ex. : NaO, SiO<sub>2</sub>, etc.).

Une **phase** est une région, ou un ensemble de régions, d'un corps caractérisée par une structure et par un arrangement atomique identiques : c'est une partie homogène d'un corps.

Dans un métal pur A on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A. L'élément B entre en solution dans A, il forme la **solution solide** AB. En métallurgie les solutions solides se divisent en deux grandes familles les solutions solides de substitution et les solutions de d'insertion [1].

Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A (figure I.1.a). Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple C, N, O, H, B [2]. Il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice A. Ce type de solutions dites **solutions solides d'insertion**. Elles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition (ou de terres rares, ou d'actinides). Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué.

Les **solutions solides de substitution** se forment lorsque les atomes d'élément B sont de taille sensiblement identique à celle des atomes du métal de base; dans ce cas, ils se substituent aux atomes du réseau du métal de base (figure I.1.b). La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution [1].



**Figure I.1** Solution solide (a) d'insertion et (b) de substitution.

L'intervalle de concentration dans lequel la solution est stable est appelé **domaine de solubilité**.

## I.2.2 Règle des phases

Dans un système donné, il existe un nombre limité de variables que l'on peut choisir arbitrairement. Dans les systèmes qui intéressent la science des matériaux et les équilibres liquide-solide et solide-solide, l'influence de la pression est négligeable : ce paramètre n'est donc pas considéré comme une variable [3]. À l'équilibre, le nombre  $V$  de variables indépendantes est fixé par l'équation de *Gibbs* :

$$V = N - \varphi + 1 \quad (\text{I.1})$$

où  $N$  est le nombre de composant et  $P$ , le nombre de phases en présence. Les variables que nous considérons ici sont la température  $T$  et les compositions  $C_1, C_2, \dots, C_i$  des phases  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i$ .

Dans un système binaire ( $N = 2$ ), le nombre de variables indépendantes  $V$  est égal à  $(3 - \varphi)$ , c'est-à-dire que nous avons trois cas possibles :

- a)  $\varphi = 1$ . Il n'y a qu'une seule phase, et sa composition est celle de l'alliage. La composition  $C$  et la température  $T$  sont deux variables indépendantes : le système est *bivariant* ( $V = 2$ ) ;
- b)  $\varphi = 2$ . Les trois variables  $C_1, C_2$  et  $T$  sont fixés dès que l'une des trois est imposée. Le système est *monovariant* ( $V = 1$ ) ;
- c)  $\varphi = 3$ . Le système est alors invariant ( $V = 0$ ) : l'équilibre entre les trois phases ne peut avoir lieu qu'à une température déterminée, à laquelle les trois compositions  $C_1, C_2$  et  $C_3$  sont fixes.

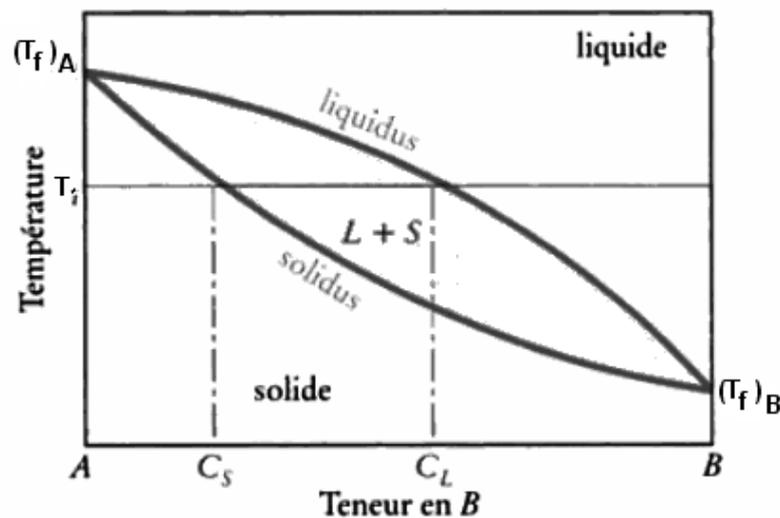
## I.3 DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES

Pour un système binaire (deux composants,  $N = 2$ ), un diagramme de phases permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température  $T$  et la composition  $C$ . Nous étudierons les diagrammes de phases au moyen d'une approche empirique : celle-ci nous permettra de rassembler toutes les informations utiles à la bonne compréhension de la structure des mélanges et des alliages.

### I.3.1 Diagrammes avec miscibilité totale à l'état solide

La figure I.2 représente le diagramme de phases de deux composants A et B qui ont la particularité d'être miscibles en toutes proportions à l'état solide. Il s'agit d'un système binaire ( $N = 2$ ).

Dans tous les diagrammes de phases binaires, la température  $T$  est portée en ordonnée et la composition du mélange représentée par la concentration  $C_B$  du composant B, en abscisse. La verticale passant par l'origine des compositions ( $C_B = 0 \%$ ,  $C_A = 100 \%$ ) représente le diagramme de phase du composant A pur. Et la verticale passant par l'origine des compositions ( $C_B = 100 \%$ ,  $C_A = 0 \%$ ) représente le diagramme de phases du composant B pur.



**Figure I.2** Diagramme de phases du système binaire A-B. Les deux composants A et B sont entièrement miscible à l'état solide.

Dans son ensemble, le diagramme de phases présenté à la figure I.2 comporte deux lignes ; le *liquidus* et le *solidus*. Au-dessus du *liquidus*, tous les mélanges de A et de B sont à l'état liquide. Sous le *solidus*, les mélanges sont à l'état solide ; les composants A et B sont miscibles, en toute proportion, à l'état solide. Entre le *liquidus* et le *solidus*, les deux phases liquide et solide coexistent. La différence de température ( $T_L - T_S$ ) est appelée l'*intervalle de*

*solidification* de l'alliage. Le segment  $C_S C_L$  de l'isotherme  $T_i$  est appelé une *ligne de conjugaison*.

### I.3.2 Règles de miscibilité

En général, pour que deux éléments A et B puissent être entièrement miscibles à l'état solide, les quatre conditions suivantes doivent être remplies [3] :

- a) Le diamètre atomique des éléments A et B ne doit pas différer de plus de 15 % ;
- b) Les deux éléments A et B doivent avoir la même structure cristalline ;
- c) Les valences des deux éléments doivent être égales ;
- d) L'électronégativité de A et celle de B doivent être semblables.

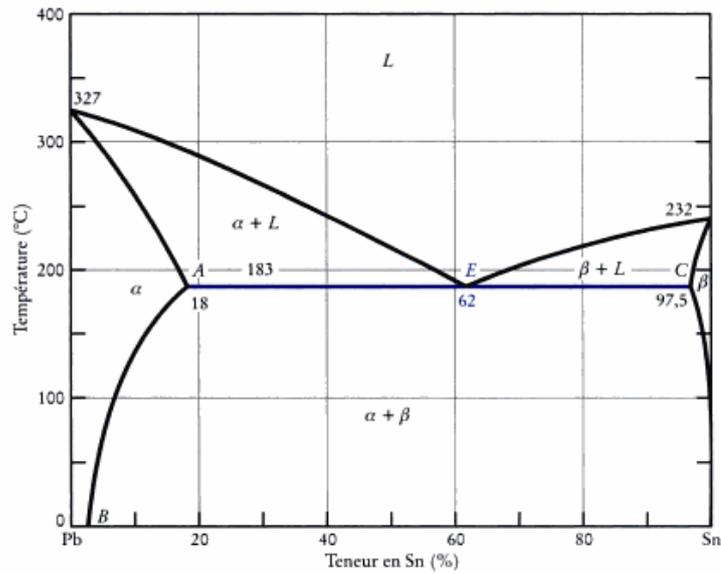
Un écart plus ou moins important par rapport à l'une ou l'autre des règles énoncées plus haut conduit à une miscibilité partielle à l'état solide ou à la formation de composés intermédiaires.

### I.3.3 Diagrammes avec miscibilité partielle à l'état solide

Quand les règles de miscibilité énoncées plus haut ne sont pas respectées -et c'est le cas le plus fréquent- la miscibilité des deux composants ne peut être complète à l'état solide ; on obtient alors, dans certains domaines de composition, des solutions solides biphasées. Nous aborderons ce sujet en étudiant, à titre d'exemple, le système Pb-Sn qui présente un point eutectique.

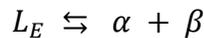
#### I.3.3.1 Diagrammes avec point eutectique

Examinons le diagramme de phases du système Pb-Sn présenté à la figure I.3. Nous remarquons tout d'abord que le pourcentage d'étain soluble dans le plomb, à l'état solide, est de 18 %, à la température 183 °C. Cette solubilité maximale est représentée par le point A. Tous les alliages Pb-Sn pour lesquels la teneur en étain est inférieure à 18 % sont des *alliages monophasés* dans lesquels l'étain est entièrement solubilisé dans le plomb : c'est la phase  $\alpha$ , riche en plomb. D'une façon analogue, la solubilité du plomb dans l'étain est limitée à 2.5 % de plomb à 183 °C (point C, figure I.3). Ici aussi, on retrouve sur le diagramme de phases un domaine monophasé : la phase  $\beta$ , riche en étain, dans laquelle du plomb est en solution solide [1].



**Figure I.3** Diagramme de phases du système binaire Pb-Sn [3].

Sur ce diagramme, le point  $E$  est un point invariant : c'est le *point eutectique*. À ce point trois phases ( $L$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ) sont en équilibre ; le degré de liberté du système est donc nul. La transformation eutectique peut s'écrire de la façon suivante :

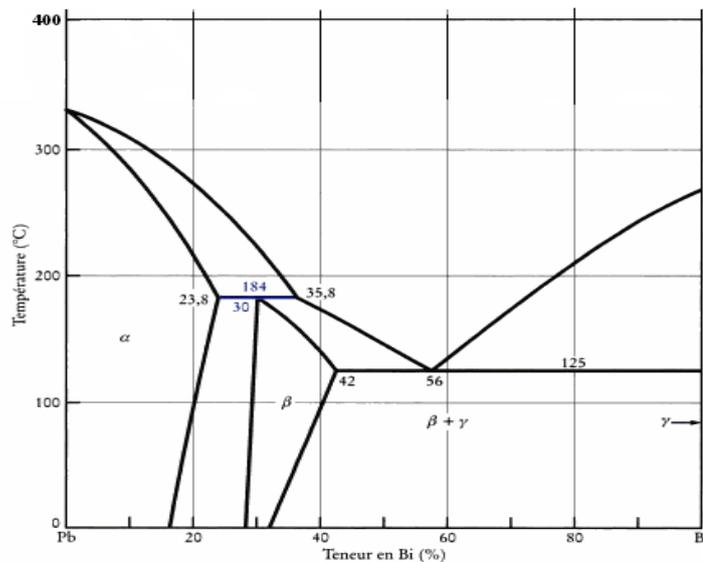


### I.3.3.2 Diagrammes avec point péritectique

Une transformation péritectique implique la transformation d'une phase solide et d'une phase liquide en une nouvelle phase solide unique de composition parfaitement définie. Cette réaction peut s'écrire :



Tout comme la réaction eutectique, la réaction péritectique se produit à température constante : au *point péritectique*, trois phases sont en équilibre ( $\alpha$ ,  $L$  et  $\beta$ ). La figure I.4 montre le diagramme d'équilibre Pb-Bi.



**Figure I.4** Diagramme de phases de Pb-Bi. À 184 °C et à 30 % Bi correspond la réaction péritectique. Ce système présente également une transformation eutectique pour une composition de 56 % Bi [3].

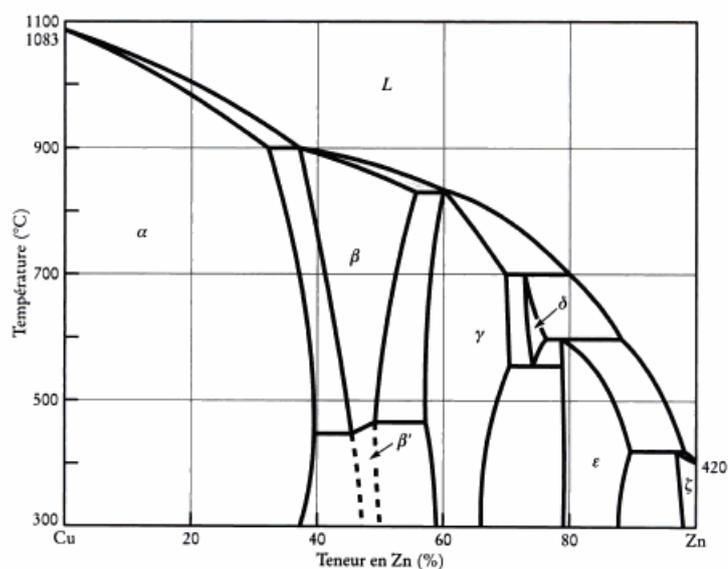
### I.3.4 Diagrammes comportant des phases intermédiaires

En général, les diagrammes de phases présentent, entre leurs composants situés à chaque extrémité du diagramme, des phases *intermédiaires*. Dans le système Pb-Bi, par exemple (figure I.4), la phase  $\beta$  est une phase intermédiaire.

Les phases intermédiaires peuvent être désordonnées ou ordonnées suivant qu'un site du réseau cristallin est occupé indifféremment par un atome de type A ou B, ou au contraire préférentiellement par un de ces atomes. Les transitions ordre-désordre seront étudiées dans le chapitre III. Approximativement, on peut classer les phases intermédiaires en plusieurs ensembles : solutions solides désordonnées, composés intermétalliques ordonnés, composés semi-métalliques et composés interstitiels :

**a) Solutions solides intermédiaires désordonnées** : elles sont en général de structures cristallines simples (cfc, cc ou hc). Elles n'apparaissent que si les deux types d'atomes sont de taille et d'électronégativité suffisamment voisines. Elles ont en général un domaine étendu de composition. Les conditions d'apparition de ces phases sont essentiellement liées au rapport  $n_e$  du nombre total d'électrons de valence au nombre d'atomes, comme l'a montré

Hume-Rothery pour les alliages à base de métaux nobles Cu, Ag, Au. Pour cette raison, on les appelle parfois composés électroniques. Reportons-nous au diagramme Cu-Zn de la figure I.5, où le cuivre a 1 électron de valence par atome et le zinc, 2 : la phase  $\beta$  est cubique centrée et a une composition voisine de CuZn, d'où  $n_e = 3/2$ , la phase  $\gamma$  est cubique à maille géante (54 atomes) et sa composition est voisine de Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, d'où  $n_e = 21/13$ , la phase  $\varepsilon$  est hexagonale et correspond à CuZn<sub>3</sub>, soit  $n_e = 7/4$ .



**Figure I.5** Diagramme de phases de Cu-Zn. Structure des phases :  $\alpha$  (Cu) : c.f.c. ;  $\beta$  : c.c. ;  $\gamma$  : orthorhombique ;  $\delta$  : c.c. ;  $\varepsilon$  : h.c. ;  $\zeta$  (Zn) : h.c [3].

**b) Composés intermétalliques ordonnés :** quand les deux types d'atomes métalliques A et B sont de tailles très différentes, ils ont tendance à former des composés ordonnés dont le domaine de composition est souvent très étroit. Ce sont en général des structures très compactes compte tenu des tailles très différentes des atomes en présence. Les plus connus et les plus nombreux de ces composés (on en connaît environ 250) sont les *phases de Laves* ; ce sont des composés de type AB<sub>2</sub>, et qui peuvent se présenter sous trois formes : MgCu<sub>2</sub> (cubique), MgZn<sub>2</sub> (hexagonal) et MgNi<sub>2</sub> (hexagonal). Les phases  $\sigma$  qui apparaissent dans de nombreux alliages de métaux de transition (par exemple autour de la composition équiatomique dans le diagramme Fe-Cr) sont souvent considérées comme appartenant à

cette catégorie. Elles ont pourtant un domaine d'existence assez étendu. Leurs structures sont complexes : du type hexagonal compact distordu, avec 30 atomes par maille.

**c) Composés semi-métalliques :** il s'agit de composés d'un métal (souvent de transition) avec des métalloïdes tels que Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te. Leur liaison chimique présente donc un caractère partiellement covalent ou ionique. Les plus connus sont NiAs et la blende ZnS. Certains sont des semiconducteurs, mais d'autres présentent des qualités de conduction métallique tout à fait intéressantes.

**d) Composés interstitiels :** il s'agit de combinaisons ordonnées entre un métal (la plupart du temps de transition) et un atome de très petite dimension : H, B, C, N, O. Les distances intermétalliques sont du même ordre de grandeur que dans les métaux purs. Parmi les composés interstitiels : les composés de structure NaCl (TiC, TiO, TaC, ...), où les atomes de métalloïde occupent partiellement ou totalement les interstices octaédriques du réseau métallique cfc, les composés du type  $V_2C$ , où les atomes de métalloïde occupent la moitié des interstices octaédriques du réseau métallique hexagonal compact, des composés où le réseau métallique n'est pas compact, tels la cémentite  $Fe_3C$ , les perovskites (par exemple  $Ti_3AlC$ ), etc.

Les composés ioniques ou covalents et les phases de Laves peuvent soit être parfaitement *stœchiométriques*, soit tolérer un écart à la stœchiométrie parfaite. Un composé  $A_xB_y$  est dit parfaitement stœchiométrique si les nombre  $x$  et  $y$  sont des entiers, petit et premier entre eux. Sur un diagramme d'équilibre, un composé parfaitement stœchiométrique est caractérisé par une verticale et un point de fusion parfaitement défini (p.ex.,  $Mg_2Cu$  sur le diagramme Cu-Mg de la figure I.6. Si le composé  $A_xB_y$  admet un écart à la stœchiométrie, il est représenté sur le diagramme d'équilibre par une région de largeur non nulle (p.ex.,  $MgCu_2$  sur le diagramme Cu-Mg de la figure I.6) [4].

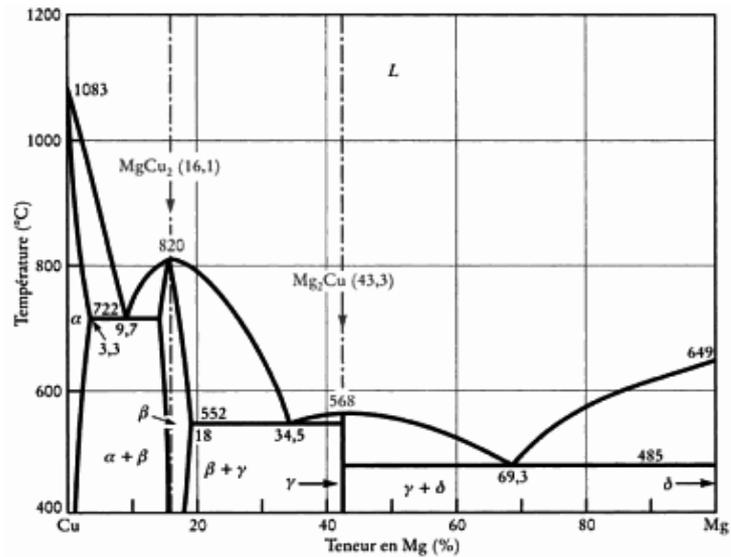


Figure I.6 Diagramme de phases de Cu-Mg [3].

## I.4 THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

Un bref aperçu sur les règles de la thermodynamique est donnée ici, avec l'aspect thermodynamique du calcul et de la détermination des diagrammes de phases. Cette partie ne remplacera pas un manuel sur la thermodynamique, mais aidera le lecteur à se souvenir de ses règles et facilite la compréhension des calculs thermodynamiques.

### I.4.1 Grandeurs extensives et intensives

Un système fermé est défini comme une certaine quantité de matière, séparée de l'extérieur par un contour. Les grandeurs qui sont susceptibles de traverser ce contour sont appelées les grandeurs thermodynamiques extensives. Les grandeurs extensives s'ajoutent; elles sont proportionnelles à la taille du système (ex. :  $V$ ,  $n_i$ ,  $E$ ,  $S$ ).

Les grandeurs intensives sont indépendantes de la taille du système c'est-à-dire qu'elles sont homogènes dans le système. On peut les définir en un point du système [5].

De plus, il existe des couples de grandeurs extensives, intensives que l'on doit toujours associer deux à deux dans les expressions des fonctions d'états :  $(-P, V)$ ,  $(T, S)$ ,  $(\mu_i, n_i)$ .

### I.4.2 Équation fondamentale : énergie de Gibbs

À l'équilibre thermodynamique, et en raison précisément des perpétuels échanges locaux de grandeurs extensives  $Q$ ,  $V$  et  $n_i$ , l'énergie interne va fluctuer autour d'une valeur moyenne constante. En effet Gibbs a montré que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'énergie  $E$  d'un système ne dépend que de ses grandeurs extensives  $S$ ,  $V$  et  $n_i$ , c'est ce que l'on appelle l'*équation fondamentale énergétique* dont toute la thermochimie découle [6] :

$$E = E(S, V, n_i) \quad (\text{I.2})$$

L'expression mathématique  $S$  qui lie l'énergie interne aux autres grandeurs extensives  $E$ ,  $V$ ,  $n_i$  est dénommée *équation fondamentale entropique* :

$$S = S(E, V, n_i) \quad (\text{I.3})$$

Dans l'équation fondamentale précédente ( $E = E(S, V, n_i)$ ) seules les variables extensives sont choisies pour étudier le système. Les deux grandeurs extensives  $E$  et  $S$  sont d'un intérêt théorique, mais ne sont pas mesurables d'un point de vue expérimental. Mais on peut mesurer  $P$  et  $T$ . Ceci suggère de remplacer certaines variables extensives ( $S$ ) par des variables intensives ( $P$  et  $T$ ).

On appelle énergie de Gibbs  $G$  ou fonction de Gibbs d'état :

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= E + PV - TS \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

$G$  est une fonction d'état extensive qui est liée aux grandeurs intensives  $T$ ,  $P$  et  $n_i$  ( $G = G(T, P, n_i)$ ). Elle s'applique aux systèmes fermés, isothermes et isobares.

Pour un système composé de  $N$  constituants subissant une transformation réversible au cours de laquelle, les variables  $T$ ,  $P$  et  $n_i$  varient de manière infinitésimale. On a donc :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (I.5)$$

On en déduit les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \quad (I.6)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (I.7)$$

La variation de  $G$  s'écrit donc :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (I.8)$$

### I.4.3 Grandeurs molaires partielles

Exprimons une grandeur extensive  $X$  quelconque, en fonction des variables intensives  $T$  et  $P$  et des variables extensives  $n_i$ . On a :

$$X = X(T, P, n_i) \quad (I.9)$$

d'où

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (I.10)$$

Par définition la grandeur partielle molaire relative au constituant  $i$  est :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (I.11)$$

$\bar{X}_i$  est une grandeur intensive (unité de  $X$  par mole). Si on multiplie les variables extensives  $n_i$  par un nombre réel  $\lambda$ ,  $X$  est aussi multipliée par  $\lambda$ , car les deux premières dérivées partielles sont des grandeurs extensives associées à  $T$  et  $P$  soient  $S$  et  $V$  respectivement. Par conséquent :

$$X(T, P, \lambda n_i) = \lambda X(T, P, n_i) \quad (I.12)$$

Une telle fonction est dite homogène de degré 1, elle vérifie le Théorème d'Euler : Si  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in R_+^*$  et si  $f$  est différentiable en  $X$  et homogène de degré  $\alpha$  alors l'identité d'Euler est vérifiée :

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = \alpha f(X) \quad (\text{I. 13})$$

Par application du théorème d'Euler, avec ici  $\alpha = 1$ , on déduit que :

$$X(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{I. 14})$$

En résumé, toute grandeur extensive  $X$  peut se mettre sous la forme :

$$X = \sum_{i=1}^r n_i \bar{X}_i \quad \text{avec} \quad \bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{I. 15})$$

On peut ainsi exprimer l'énergie de Gibbs  $G$ , et toute autre grandeur extensive, d'un système monophasé comprenant les constituants  $i$  en fonction de sa grandeur molaire partielle :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i \quad \text{avec} \quad \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad \text{énergie de Gibbs molaire partielle} \quad (\text{I. 16})$$

En comparant la définition du potentiel chimique  $\mu_i$  faite à partir de  $G$  et celle de l'énergie de Gibbs molaire partielle  $\bar{G}_i$ , on vérifie que  $\mu_i = \bar{G}_i$ . Le potentiel chimique molaire d'un constituant est donc égal à son énergie de Gibbs molaire [7].

#### I.4.4 Relation de Gibbs–Duhem

Comparons l'expression générale de la différentielle de  $G$  et celle issue de la relation d'Euler :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (\text{I. 17})$$

$$dG = d \left( \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i \right) = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i \quad (\text{I. 18})$$

On en déduit :

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (\text{I. 19})$$

Cette relation est appelée relation de Gibbs-Duhem. Si les valeurs de  $T$  et de  $P$  sont fixées, ce qui est réalisé par exemple dans le cas d'un changement de phase, on obtient :

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I. 20})$$

### I.4.5 Équilibre d'un système thermodynamique

*Un système fermé, isotherme et isobare est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction énergie de Gibbs  $G$  (plus simplement fonction de Gibbs) est minimale.*

La chaleur reçue par le système lors d'une évolution réversible isobare est reliée tout à la fois à la variation de l'enthalpie et à celle de l'entropie, c'est la relation de Clausius :

$$dQ = dH = T dS \quad (\text{I. 21})$$

Cependant l'évolution interne du système obéit à deux impératifs contradictoires la tendance énergétique voudrait que l'enthalpie s'écoule au maximum vers l'extérieur ( $dH < 0$ ), tandis que la tendance entropique voudrait que le désordre s'accroisse au maximum ( $dS > 0$ ). Selon la relation (I.21), les variations de  $H$  et  $S$  ne sont pas indépendantes et c'est au minimum de la fonction  $G$  que la balance s'équilibre.

Pour exprimer le passage à minimum de la fonction de Gibbs d'un système quelconque, on doit d'une part exprimer que la différentielle première de  $G$  est nulle, d'autre part que sa différentielle seconde est une forme quadratique positive :

$$dG = 0 \quad d^2G \geq 0 \quad (\text{I. 22})$$

L'égalité du premier ordre dans (I.22) s'appelle la condition d'équilibre du système, tandis que l'inégalité du second ordre traduit la stabilité de l'équilibre. Pour un alliage binaire, cette inégalité entraîne trois conditions de stabilité à satisfaire simultanément :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P, n_i} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, n_i} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} \geq 0 \quad (\text{I. 23})$$

Quel que soit le nombre de constituants du système, ces conditions de stabilité sont toujours des conditions nécessaires mais elles ne sont suffisantes que pour un système binaire. La dernière inégalité semble recouvrir deux expressions distinctes selon que l'on utilise le constituant 1 ou le constituant 2 [6].

### I.4.6 Équilibre d'un système hétérogène

Considérons un *corps pur* présent sous plusieurs phases, constituant un système fermé hétérogène en équilibre thermodynamique. Désignons par  $\varphi$  le nombre de phases ( $\varphi = 3$  si les phases solide, liquide et gazeuse sont présentes mais très souvent  $\varphi = 2$ ). Le système des  $\varphi$  phases étant en équilibre, la pression  $P$  et la température  $T$  sont communes à toutes les phases. Dans ces conditions, en désignant par  $n_j$  et  $\mu_j$  le nombre de moles et le potentiel chimique molaire de la phase  $j$ , la différentielle de l'énergie de Gibbs s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^{\varphi} \mu_j dn_j \quad (\text{I.24})$$

Lorsque le système est en équilibre,  $P$  et  $T$  sont constantes, et l'énergie de Gibbs est minimale, d'où :

$$dG = \sum_{j=1}^{\varphi} \mu_j dn_j = 0 \quad (\text{I.25})$$

Cette relation se met sous la forme :

$$\mu_1 dn_1 + \sum_{j=2}^{\varphi} \mu_j dn_j = 0 \quad (\text{I.26})$$

Par ailleurs, le système étant fermé, les nombres de moles ne sont pas indépendants. On a en effet :

$$\sum_{j=1}^{\varphi} n_j = \text{cste} \quad \text{soit} \quad \sum_{j=1}^{\varphi} dn_j = 0 \quad (\text{I.27})$$

Cette dernière relation se met aussi sous la forme :

$$dn_1 + \sum_{j=2}^{\varphi} dn_j = 0 \quad (\text{I.28})$$

En comparant les relations (I.26) et (I.28), on en déduit :

$$-\mu_1 \sum_{j=2}^{\varphi} dn_j + \sum_{j=2}^{\varphi} \mu_j dn_j = 0 \quad (\text{I.29})$$

ou

$$\sum_{j=2}^{\varphi} dn_j (\mu_j - \mu_1) = 0 \quad (\text{I.30})$$

Finalement l'équilibre se traduit par les égalités :

$$\mu_j = \mu_1 \quad \forall j \quad (\text{corps pur sous } j \text{ phases}) \quad (\text{I.31})$$

Par exemple si trois phases sont présentes :

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (\text{I.32})$$

Cette relation appelée relation de l'équilibre chimique, peut être élargie à un ensemble hétérogène de plusieurs constituants sous plusieurs phases.

**Conclusion** : pour un système hétérogène en équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de tout constituant est le même, quelle que soit la phase à laquelle il appartient.

### I.4.7 Les états de références

Le calcul des équilibres entre phases nécessite la modélisation algébrique des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase. Les fonctions additives ; énergie interne  $E$ , enthalpie  $H = E + PV$  et énergie de Gibbs  $G = H - TS$ , ne sont définies qu'à une constante additive arbitraire près. Un troisième principe de la thermodynamique attribue l'entropie nulle  $S = 0$  à toute phase en état d'équilibre stable ou métastable, au zéro de l'échelle de température thermodynamique. Toutes ces fonctions sont modélisées pour chaque phase et, en général, on considère leurs valeurs molaires. Pour comparer entre elles les grandeurs molaires de plusieurs phases, il est nécessaire de les référer à une origine commune. C'est ce que l'on appelle l'état de référence : le plus souvent on choisit le système hors d'équilibre dans lequel chaque constituant est pris en quantité égale à celle du système considéré, mais à l'état pur et séparé, dans un état structural convenu pour chacun, à la même température et sous la même pression. L'état structural convenu pour chaque corps

pur est appelé état de référence du corps pur. Aucun calcul thermochimique ne peut être effectué sans avoir défini au préalable les états de référence de chaque constituant.

### I.4.8 Les grandeurs de mélange

Considérons dans une phase  $\varphi$  une grandeur extensive  $X$ , on appelle grandeur de mélange  $X^m$  la différence entre la grandeur dans la phase  $X^\varphi$  homogène et la quantité  $X$  dans le système de référence, les deux états de la matière contenant la même quantité de chaque constituant :

$$X^m = X^\varphi(P, T, n_i, \dots) - \sum_i n_i X_{m,i}^*(P, T) \quad (I.33)$$

Dans cette expression,  $X_{m,i}^*(P, T)$  désigne la grandeur de même nature dans une mole de corps pur  $i$  pris dans l'état structural de référence convenu.

La grandeur molaire partielle de mélange  $\bar{X}_i^m$  est donnée par :

$$\bar{X}_i^m = \left( \frac{\partial X^m}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} - X_i^*(P, T) \quad (I.34)$$

On a trouvé précédemment que le potentiel chimique de mélange s'identifie à l'énergie de Gibbs molaire partielle de mélange :

$$\mu_i^m = \left( \frac{\partial X^m}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} - X_i^*(P, T) \quad (I.35)$$

$$\mu_i^m = \bar{G}_i^m(P, T, x_1, x_2; \dots, x_{C-1}) = \left( \frac{\partial G^m}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} - G_i^*(P, T) \quad (I.36)$$

$G_i^*(P, T) = \mu_i^*$  est aussi appelé le potentiel chimique du corps pur dans son état de référence.

Puisque  $X^m$  est une grandeur extensive, la formule d'Euler s'applique également aux grandeurs de mélange :

$$X^m = \sum_i n_i \bar{X}_i^m \quad (I.37)$$

ou en divisant par  $\sum_i n_i$  :

$$X_m^m = \sum_i x_i \bar{X}_i^m \quad (\text{I.38})$$

La grandeur  $X^m$  est encore appelée *grandeur intégrale de mélange*.

L'entropie de mélange joue un rôle particulièrement important car elle contient l'accroissement du désordre global qui accompagne l'opération de mélange des constituants pour former une phase unique  $\varphi$ . Indépendamment des interactions qui peuvent s'exercer entre les espèces et par simple dénombrement du nombre possible de configurations microscopiques, l'opération de mélange des constituants est créatrice d'entropie. La définition de l'entropie intégrale de mélange est la même que celle de n'importe quelle autre grandeur de mélange, relation (I.39) :

$$S^m = S^\varphi(P, T, n_i; \dots) - \sum_i n_i S_i^*(P, T) \quad (\text{I.39})$$

Cette grandeur contient donc le terme d'entropie de configuration de mélange qui correspond aux permutations permises des espèces lorsqu'elles sont dans la même phase  $\varphi$ , permutations qui étaient impossibles dans l'état de référence. Un calcul statistique du nombre de permutations ainsi engendrées et l'application de la relation de Boltzmann ( $S = k \ln(\omega_{eq})$ ) donne le résultat suivant pour le désordre idéal :

$$S^m(\text{configuration}) = -R \sum_i n_i \ln(x_i) \quad (\text{I.40})$$

et 
$$\bar{S}_i^m(\text{configuration}) = -R \ln(x_i) \quad (\text{I.41})$$

avec  $R$  la constante molaire des gaz parfaits et  $x_i$  la fraction molaire.

Si l'on explicite le potentiel chimique de mélange, à partir de la relation  $G = H - TS$ , on obtient :

$$\mu_i^m = \bar{H}_i^m - T \bar{S}_i^m \quad (\text{I.42})$$

La figure I.7 représente la grandeur intégrale liée aux potentiels chimiques par la relation d'Euler (I.43) :

$$G^m = x_1 \mu_1^m + x_2 \mu_2^m \quad (\text{I.43})$$

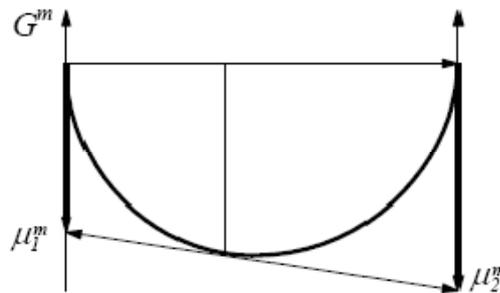
C'est-à-dire l'énergie de Gibbs molaire de mélange d'un système binaire, en conditions isobare et isotherme. L'équation de Gibbs- Duhem (I.33) associée à la relation d'Euler permet d'établir sans difficulté les relations :

$$\mu_1^m = G^m - x_1 \frac{dG^m}{dx_2} \quad (\text{I.44})$$

et

$$\mu_2^m = G^m - x_2 \frac{dG^m}{dx_2} \quad (\text{I.45})$$

Dans les équations (I.44 et I.45), la fonction de Gibbs isobare et isotherme n'est plus fonction que d'une seule variable. Elles expriment les potentiels chimiques de mélange, qui sont les intersections avec les deux axes verticaux des corps purs de la tangente à la courbe représentative de la fonction  $G^m(x_2)$ , prise à l'abscisse  $x_2$ , (figure I.7).



**Figure I.7** Détermination géométrique des potentiels chimiques.

### I.4.9 L'activité et les grandeurs d'excès

Pour chaque constituant  $i$ , on définit l'activité  $a_i$  et le coefficient d'activité dans le système ou dans la phase considérés et par référence à un état du corps pur  $i$  prédéfini, par les relations:

$$\mu_i^m = RT \ln(a_i) = RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i) \quad (\text{I.46})$$

On dit que la phase  $\varphi$  est idéale si le potentiel chimique de mélange ne contient que la contribution d'entropie de configuration idéalement désordonnée, dans ce cas  $\gamma_i=1$  et  $a_i=x_i$  à toute température. Aucune solution n'est rigoureusement idéale, mais toutes s'en approchent vers les hautes températures lorsqu'elles restent stables.

L'écart à l'idéalité est engendré par trois causes principales :

- a) Une cause extrinsèque constituée par le choix arbitraire d'un état de référence de corps pur non isomorphe de la phase considérée, l'écart à l'idéalité ne recouvre ici aucun sens physique, il s'agit d'un décalage d'origine des potentiels chimiques.
- b) Deux causes intrinsèques, l'une l'enthalpie de mélange traduit les interactions énergétiques attractives ou répulsives entre les constituants. Elle est positive pour les solutions répulsives endothermiques (à la formation du mélange) et négative pour les solutions attractives exothermiques, la solution idéale étant athermique. La seconde cause intrinsèque est l'entropie d'excès dans laquelle on regroupe tous les termes d'entropie de mélange sauf le terme de configuration idéale. L'existence d'une entropie d'excès est souvent constatée, elle peut être liée à un ordre de configuration des atomes, qui engendre dans tous les cas une entropie d'excès négative quel que soit le type d'ordre, ségrégation des constituants ou distribution complexe ordonnée ; on peut observer également une contribution entropique électronique, souvent négative, une entropie d'excès magnétique ou un terme entropique de phonon.

L'intérêt de l'utilisation des grandeurs d'excès est de supprimer dans les calculs numériques les termes infinis aux grandes dilutions et de ne traiter que des termes toujours finis, ce qui permet d'éviter des dysfonctionnements dans le calcul automatique. Les grandeurs partielles molaires d'excès les plus utilisées sont :

- l'enthalpie d'excès qui s'identifie à l'enthalpie de mélange :

$$\bar{H}_i^{exc} = \bar{H}_i^m \quad (I.47)$$

- l'entropie d'excès :

$$\bar{S}_i^{exc} = \bar{S}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (I.48)$$

- le potentiel chimique d'excès :

$$\bar{\mu}_i^{exc} = \bar{\mu}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (I.49)$$

Les grandeurs intégrales molaires d'excès, qui leur sont attachées s'obtiennent par la relation générale d'Euler :

$$X_m^{exc} = \sum_i x_i \bar{X}_i^{exc} \quad (I.50)$$

## I.5 PRINCIPE DE DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

Nous devons d'une manière générale considérer les courbes  $G(T, x)$  des deux phases. La condition d'équilibre est donnée par la règle de la double tangente, qui exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases. Ceci n'est possible que dans le domaine de température où les deux courbes se coupent. Quand la température croît,  $G$  décroît toujours ; il suffit que cette variation soit plus rapide pour une phase que pour l'autre, pour qu'il y ait transition  $\alpha \rightarrow \beta$  dans un certain domaine de température. Ceci est représenté schématiquement sur les figures I.8 et I.9 pour quelques températures ; ces figures permettent, à partir des courbes  $G(T, x)$  pour une série de températures, d'établir les diagrammes de phases.

Le calcul des équilibres se fait à partir de l'expression de l'enthalpie libre d'une phase  $\alpha$  qui s'écrit :

$$G^\alpha = x_A^\alpha G_A^o + x_B^\alpha G_B^o + \Delta G_m^\alpha \quad (\text{I.51})$$

Nous prendrons comme axe de référence la corde  $x_A^\alpha G_A^o + x_B^\alpha G_B^o$  pour simplifier les calculs; ceci revient à un changement d'axe par rotation dans le plan  $(G, x)$ , et à écrire  $G^\alpha = \Delta G_m^\alpha$ .

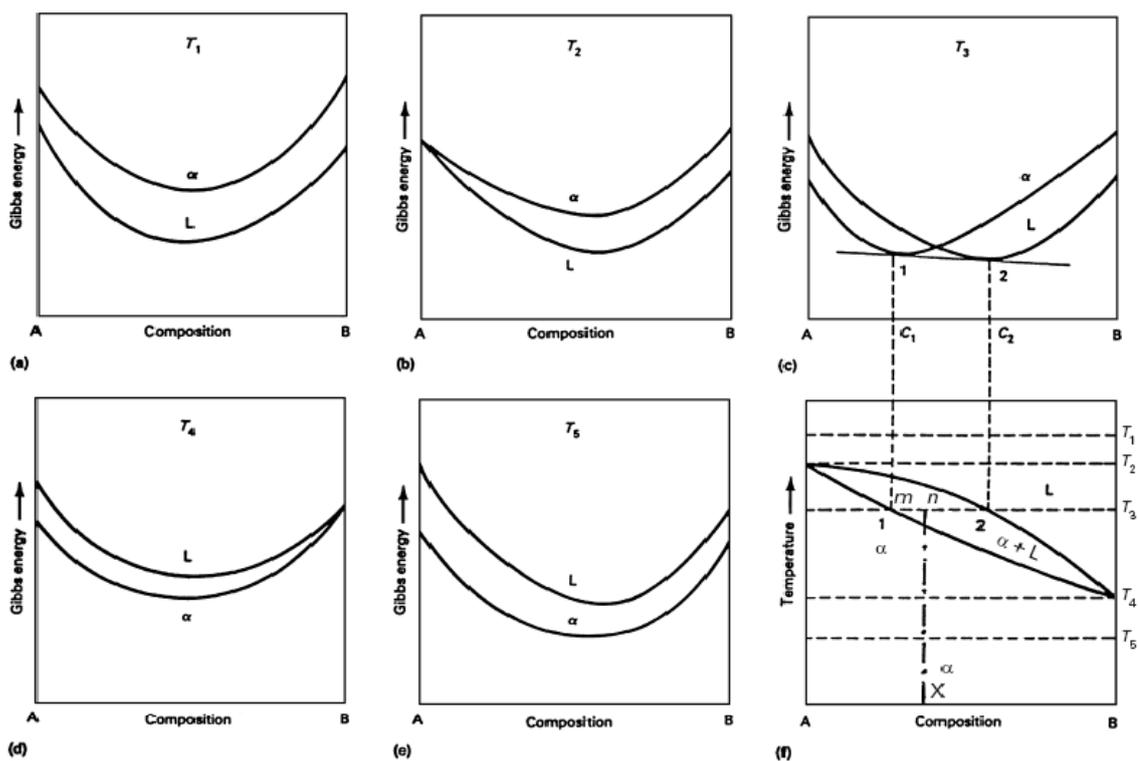
Pour la phase  $\beta$  on devra écrire à la même température par référence à l'état standard défini :

$$G^\beta = x_A^\beta G_A^o + x_B^\beta G_B^o + \Delta G_m^\beta \quad (\text{I.52})$$

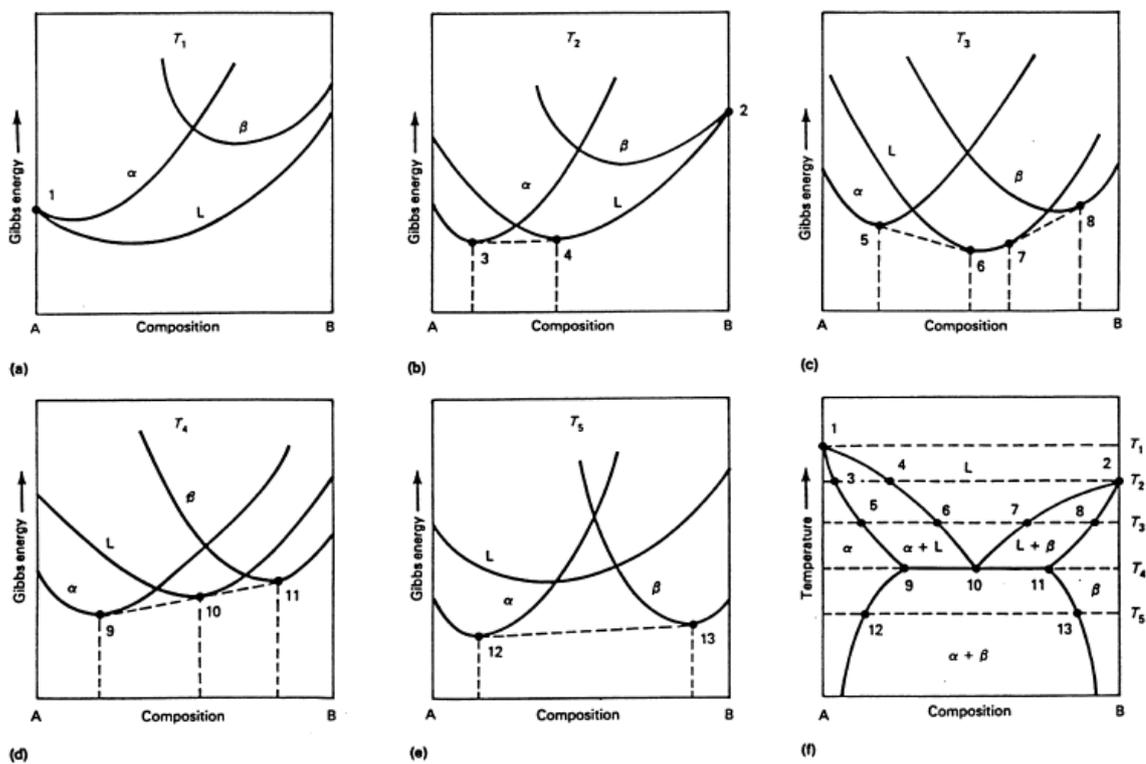
où  $\Delta G_A$  et  $\Delta G_B$  sont les énergies de Gibbs de changement de phases  $\alpha \rightarrow \beta$  à la température  $T$ . Les conditions de l'équilibre entre les deux phases s'expriment par la règle de la double tangente :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_A^\alpha} = \frac{\partial G^\beta}{\partial x_A^\beta} = \frac{\partial G}{\partial x_A} \\ \frac{\partial G}{\partial x_A} = \frac{G^\alpha - G^\beta}{x_A^\alpha - x_A^\beta} \end{array} \right. \quad (\text{I.53})$$

Ces deux équations permettent la détermination à chaque température des concentrations limites  $x_A^\alpha - x_A^\beta$ .



**Figure I.8** Dérivation d'un diagramme de phases avec une miscibilité complète du liquide et du solide à partir des courbes d'énergie de Gibbs.



**Figure I.9** Dérivation d'un diagramme de phases eutectique impliquant les énergies de Gibbs des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et le liquide.

## I.6 CRISTALLOGRAPHIE

### I.6.1 Corrélation avec la thermodynamique

La modélisation des fonctions thermodynamiques des phases solides doit être faite d'une manière étroitement liée à la structure cristalline, parce que la modélisation thermodynamique est l'application de la thermodynamique statistique et la structure cristalline est l'une des bases qui doivent être considérés dans le traitement statistique des phases solides. En particulier, les sous-réseaux définis dans le formalisme des sous-réseaux dans le chapitre III doivent être liés aux sous-réseaux cristallographiques. L'occupation de positions cristallographiques par des constituants définis dans ce formalisme peut avoir une certaine réalité physique que si elle a la réalité cristallographique.

La terminologie de la cristallographie, qui est utile pour la modélisation des fonctions thermodynamiques, sera résumée ici. Elle est utilisée dans le chapitre III et IV. Pour une compréhension plus approfondie de la cristallographie, on recommande de lire le livre de Ferro et Saccone [9].

### I.6.2 Symétrie du cristal

Un solide cristallin est constitué par la répétition périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un *motif* atomique ou moléculaire, appelé *maille* ou *cellule* ; de la même façon qu'un papier peint est constitué de la répétition d'un même motif. La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé *réseau cristallin* et les points le constituant sont appelés *nœuds* du réseau.

Une *maille élémentaire* (ou *primitive*) est une maille de volume minimal qui contient un seul nœud du réseau. La répétition périodique de cette maille dans les trois dimensions de l'espace suffit à reproduire l'intégralité du réseau et de la structure. Souvent, pour des raisons de commodité ou pour faire mieux ressortir la symétrie, on utilise pour décrire le cristal une *maille multiple*, contenant plusieurs nœuds et qui n'est donc pas élémentaire : c'est la *maille conventionnelle* (ou *unitaire*). La *multiplicité* de la maille est alors définie par le nombre de nœuds qu'elle contient. Une maille est définie par les trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Le

choix de ces trois vecteurs n'est pas unique, on peut donc définir plusieurs mailles élémentaires qui pourront plus ou moins bien montrer la symétrie du réseau. On utilise généralement les *paramètres de maille* : les longueurs des vecteurs,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et les angles formés entre eux,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Le classement des solides cristallins se fait grâce à leurs propriétés de symétrie qui constituent la base essentielle de leur étude systématique. On appelle figure symétrique, une figure susceptible de coïncider avec elle même à la suite d'une transformation appelée opération de symétrie. L'opérateur permettant cette transformation est appelé *élément de symétrie*. Cette opération peut correspondre à :

- Une *inversion* par rapport à un point dit centre de symétrie noté  $C_i$  ou  $i$ ,
- Une *rotation* par rapport à un axe de symétrie noté  $C_n$  ou  $A_n$ ,
- Une *réflexion* par rapport à un plan de symétrie noté  $s$  ou  $m$ .

La cristallographie consiste à classer les cristaux en fonction de leur symétrie. Si on considère toutes les symétries possibles d'un cristal formé de son réseau et de son motif on dénombre 230 *groupes d'espace*. En revanche si on ne considère que le réseau (sans le motif) on distingue 14 *réseaux de Bravais* différents se classant en 7 *systèmes cristallins* (figure I.1) : cubique (3: primitif, centré c.c et à faces centrées c.f.c), tétragonal (2: primitif, centré), orthorhombique (4: primitif, à base centrée, centré, à faces centrées), monoclinique (2: primitif, à base centrée), triclinique (1 : primitif), trigonal (1 : primitif), hexagonal (1 : primitif).

La position d'un point est donnée par ses coordonnées selon trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , dans la base formée par les vecteurs de la maille  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Sur chaque axe le module du vecteur fondamental est pris comme unité. Il résulte de la périodicité du cristal et de la définition de la maille que les coordonnées d'un point peuvent toujours être ramenées à trois nombres inférieurs à 1. Dans NaCl par exemple (réseau cfc), si l'on choisit l'origine des axes sur Na, le motif est formé de Na en (0, 0, 0) et Cl en (1/2, 0, 0).

Il existe des *positions de Wyckoff* générales et spéciales, qui se distinguent par leur symétrie et multiplicité. Les positions de Wyckoff sont notées pour chaque groupe d'espace par une lettre latine minuscule, dite "*lettre de Wyckoff*", par ordre croissant des multiplicités. La lettre  $a$  désigne la position de Wyckoff possédant la plus haute symétrie de

site. La *multiplicité* d'une position de Wyckoff est le nombre de *points équivalents* générés dans la maille conventionnelle par l'application de tous les éléments de symétrie du groupe d'espace. Les coordonnées de toutes les positions générales et spéciales équivalentes de tous les groupes d'espace sont données dans les tableaux internationaux pour la radiocristallographie édités par Henry et Lonsdale [10] ou peuvent être obtenus sur le site Web de l'Union internationale de cristallographie (<http://www.iucr.org>).

**Tableau I.1** Exemple d'une description du groupe d'espace, ( $C 2/m 2/c 2_1/a$ ),  $Cmca$ ,  $D_{2h}^{18}$ .

Nombre de sites	Notation de Wyckoff	Symétrie ponctuelle	Positions équivalentes $0\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0+$
16	(g)	1	$x, y, z; \quad x, \bar{y}, \bar{z}; \quad x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \quad x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, y, z; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$
8	(f)	$m$	$0, y, z; \quad 0, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
8	(e)	2	$\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \quad \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \quad \frac{3}{4}, y, \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}$
8	(d)	2	$x, 0, 0; \quad \bar{x}, 0, 0; \quad x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
8	(c)	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$
4	(b)	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$
4	(a)	$2/m$	$0, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$

Dans le tableau I.1, comme un exemple, tous les éléments de symétrie et les points équivalents du groupe d'espace  $Cmca$ ,  $D_{2h}^{18}$ , avec leurs notations Wyckoff sont donnés.  $\bar{x}$  est utilisé comme une abréviation du  $1-x$ . Il existe trois notations différentes pour le même groupe d'espace: la "*notation Herrmann-Mauguin complète*", ( $C 2/m 2/c 2_1/a$ ), montre la plupart des éléments de symétrie:  $C$ -réseau de Bravais centré, axes doubles (2) dans trois directions, l'un d'eux un axe hélicoïdal ( $2_1$ ), plans miroir ( $m$ ) et plans de glissement ( $c$ ,  $a$ ) avec des vecteurs de glissement  $\vec{c}/2$  et  $\vec{a}/2$  perpendiculaires aux trois axes, respectivement. La "*notation Herrmann-Mauguin abrégé*",  $Cmca$  montre tous les éléments de symétrie nécessaires pour identifier le groupe d'espace. Le *symbole de Schönflies*,  $D_{2h}^{18}$ , est basé sur la symétrie macroscopique ou "la symétrie ponctuelle",  $D_{2h}$ , avec le nombre d'ordre "18". Dans la "symétrie ponctuelle" les plans miroirs ne sont pas distingués des plans de glissement, et les axes hélicoïdaux et les axes de rotation sont considérés comme

équivalents, c'est-à-dire seulement la symétrie macroscopique est prise en compte, en négligeant les détails à l'échelle microscopique des distances atomiques.

Les éléments de symétrie dans l'ouvrage de Henry et Lonsdale [10] sont donnés par des figures illustratives. Dans le tableau I.2, tous les éléments de symétrie du groupe d'espace  $Cmca$  sont tabulés.

**Tableau I.2** Éléments de symétrie dans le groupe d'espace  $Cmca$ ,  $D_{2h}^{18}$ .

Réseau de Bravais	Orthorhombique, C-centré							
Symétrie-centre	0 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 0$
à $x y z =$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$
Deux axes de rotation, $y z =$	0 0	$\frac{1}{2} 0$	$0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$				
Plan miroir, $x =$	0	$\frac{1}{2}$						
Plan de glissement, $\vec{b}/2, x =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$						
Deux axes de rotation, $x z =$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4}$				
Plan de glissement, $\vec{c}/2, y =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$						
Plan de glissement, $(\vec{a} + \vec{c})/2, y =$	0	$\frac{1}{2}$						
Deux axes hélicoïdaux, $x y =$	$\frac{1}{4} 0$	$\frac{3}{4} 0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{4}$	$0 \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{3}{4}$
Plan de glissement, $\vec{a}/2, z =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$						
Plan de glissement, $\vec{b}/2, z =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$						

### I.6.3 Structures cristallines

#### I.6.3.1 Définition

Une "structure cristalline" est décrite en donnant le groupe d'espace, les paramètres de maille (longueurs d'axes de la maille élémentaire et les angles entre eux), le nombre de constituants par maille unitaire, les coordonnées d'un seul site de chaque ensemble de positions équivalentes, et le type de constituant occupant chacun de ces sites. Un exemple est donné dans le tableau I.3.

Les structures cristallines forment des familles (plus ou moins étroitement) de structures connexes. Le principal argument de relation est la similarité de la géométrie de la coordination de tous les atomes par d'autres atomes (semblable et dissemblable). Pour les

phases métalliques binaires une bonne classification est donnée dans Schubert [11]. Une étude plus récente de classification de la structure cristalline est la série de trois articles par Daams et al. [12] et Daams et Villars [13, 14].

**Tableau I.3** Exemple d'une description de la structure cristalline.

PdSn <sub>3</sub> -type [11]	Symbole de Pearson : oC32		
Groupe d'espace :	Cmca	(équivalent à Bbam)	
Paramètres de réseau :	$a = 1717 \text{ pm},$	$b = 646 \text{ pm},$	$c = 649 \text{ pm}$
8 Pd dans 8 (d)	$x y z = 0.084$	0	0
8 Sn dans 8 (f)	$x y z = 0$	0.17	0.33
16 Sn dans 16 (g)	$x y z = 0.168$	0.33	0.17

### I.6.3.2 La nomenclature des structures cristallines

Plusieurs systèmes de nomenclature pour l'identification des structures cristallines sont en cours d'utilisation. Le "**prototype**" est le nom de la phase pour laquelle cette structure cristalline a été d'abord déterminée. La notation "**Strukturbericht**" a donné des lettres et des numéros aux structures dans l'ordre dans lequel ils ont été classifiés. Par exemple, les corps purs et les solutions solides primaires sont notés An, n représente le numéro dans la liste des structures des métaux purs et comprend 1 ou 2 chiffres. Les deux principaux empilements compacts sont ainsi A1, structure cubique à faces centrées, et A3, structure hexagonale compacte. La structure non compacte la plus souvent rencontrée est cubique, centrée et s'appelle A2. Cette classification s'est arrêtée autour de 1950 et donc cette nomenclature ne couvre pas toutes les structures cristallines déterminées plus tard.

Le **symbole "Pearson"** est une brève description de la structure, indiquant le réseau de Bravais par deux lettres (c, t, h, o, m, a pour le cubique, le quadratique, l'hexagonal, l'orthorhombique, le monoclinique ou le triclinique, P, I, F, C, R pour le primitif, corps centré, à faces centrées, C centrée ou rhomboédrique) et le nombre des atomes dans la maille élémentaire. Ainsi les structures A1, A2 et A3 sont notées respectivement cF4, cI2, et hP2.

Les **noms de minéraux** très souvent sont uniquement reliés par une structure cristalline et utilisé comme un nom pour ce type de structure, comme "spinelle."

Dans certaines bases de données thermodynamiques les noms de phase utilisés pour plusieurs structures cristallines importantes n'appartiennent pas à l'un des systèmes de nomenclature ci-dessus. Certains de ces noms sont ambigus. Les noms cfc et cc ont été initialement désignés pour réseaux de Bravais (cubique à faces centrées et cubique centré), mais ils sont très couramment utilisés comme noms pour les structures cristallines notées prototype, Strukturbericht et les symboles de Pearson tels que Cu-type, A1, cF4 et du type-W, A2, cI2, respectivement. Même les dérivés de ces structures sont parfois désignés par ces

**Tableau I.4** Exemples de la nomenclature des structures cristallines.

Prototype	Strukturbericht	Symbole de Pearson	Nom minéral	Autre noms
Cu	A1	cF4		cfc (austénite)
W	A2	cI2		cc (ferrite)
Mg	A3	hP2		hcp
NaCl	B1	cF8	Halite, Periclase (MgO)	
CsCl	B2	cP2		cc ordonné
Cu <sub>3</sub> Au	L12	cP4		cfc ordonné
CuAu	L10	tP2		cfc ordonné
Ni <sub>3</sub> Sn	DO <sub>19</sub>	hP8		hcp ordonné
CaF <sub>2</sub>	C1	cF12	Fluorite	
MgCu <sub>2</sub>	C15	cF24		(Cubique) phase de Laves
MgZn <sub>2</sub>	C14	hP12		(Hexagonal) phase de laves
MgNi <sub>2</sub>	C36	hP24		Phase de Laves
Diamond	A4	cF8	Diamond	

deux noms, mais ils n'ont plus le réseau de Bravais correspondant. Par exemple, "cc ordonné" est utilisé pour le type-CsCl (B2, cP2) et type-FeAl<sub>3</sub> (cF16) structures ayant réseaux de Bravais primitifs cubique ou à faces centrées, respectivement; "cfc ordonné" est utilisé pour les structures type-CuAu (L10, tP2) et type-Cu<sub>3</sub>Au (L12, cP4) ayant réseaux de Bravais primitifs quadratique ou cubique respectivement.

Les systèmes de nomenclature sont comparés pour quelques structures cristallines importantes dans le tableau I.4. Un tableau plus détaillé est donné par Westbrook et Fleischer [15].

### **I.6.3.3 Modélisation des sous-réseaux**

La structure cristalline d'une phase est très importante pour la modélisation de son énergie de Gibbs en thermodynamique statistique, par exemple dans le formalisme des sous-réseaux (voir chapitre III). Tous les atomes en positions équivalentes ont la même coordination des atomes voisins. Par conséquent, chaque ensemble de positions équivalentes (sites appartenant à la même position Wyckoff) peut être considérée comme un "sous-réseau". Cela signifie que, si un de ces atomes peut être substitué par un autre, l'ensemble des positions équivalentes peut être substitué de manière aléatoire. Pour simplifier la modélisation thermodynamique, plusieurs ensembles de positions équivalentes avec une coordination similaire peuvent être combinés et traités comme un seul sous-réseau. Au contraire, le traitement des atomes d'un même ensemble de positions équivalentes différemment dans le formalisme des sous-réseaux, n'est généralement pas autorisé [16].

## **I.7 CONCLUSION**

L'application des lois de la thermodynamique et l'utilisation des propriétés thermodynamiques des constituants permettent de calculer les diagrammes de phases. Nous avons constaté que l'énergie de Gibbs est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est elle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression, la température, et la composition sont les variables de contrôle du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'énergie de Gibbs du système polyphasé. Nous devons connaître la terminologie de la cristallographie pour déterminer la nature des phases à modéliser et choisir les modèles cohérents.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philbert et J. Talbot, « Métallurgie générale », Masson et Cie, (1986).
- [2] Y. Adda, J. -M. Dupouy, J. Philbert et Y. Quere, « Alliage-défauts cristallins. Tome III », laboratoire d'optique électronique du C.N.R.S, Toulouse, (1977).
- [3] J. -P. Baïlon et J. -M. Dorlot, « Des Matériaux », Presse Internationales Polytechniques, Montréal, 3ème éd., (2000).

- [4] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, « Matériaux 2 : Microstructure et mise en œuvre », Dunod éd., (1991).
- [5] H. G. Lee, « Chemical Thermodynamics for Metals and Materials », Imperial College Press, (1999).
- [6] J. Hertz, « Diagramme d'Équilibre, Alliages Binaires », Technique de l'Ingénieur, M 70, (1999).
- [7] P. Desri et F. Hodaj, « Thermodynamique des Matériaux : Equilibre de phases et métastabilité », EDP. Sciences, France, (2010).
- [8] P. Infelta et M. Graetzel, « Thermodynamique : Principes et Applications », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, BrownWalker Press, Suisse, (2006).
- [9] R. Ferro and A. Saccone, « Structure of intermetallic compounds and phases », in Physical Metallurgy, Vol. 1, ed. R. W. Cahn and P. Haasen, Amsterdam: Elsevier, Chapter 4, (1996).
- [10] N. F. M. Henry and K. Lonsdale, « International Tables for X-Ray Crystallography », vol. I, Symmetry Groups, 2nd ed., Birmingham: The International Union of Crystallography and the Kynoch Press. (Eds.) (1965)
- [11] K. Schubert, « Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen », Berlin: Springer, (1964).
- [12] J. L. C. Daams, P. Villars, and J. H. N. van Vucht, J. Alloys and Compounds 182, 1-33, (1992).
- [13] J. L. C. Daams and P. Villars, J. Alloys Compounds 197, 1-34, (1993).
- [14] J. L. C. Daams et P. Villars, J. Alloys Compounds 215, 1-34 (1994).
- [15] J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, « Intermetallic Compounds, Principles and Practice », vols. I and II, New York: John Wiley & Sons, (Eds.) (1995).
- [16] H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, « Computational thermodynamics, the Calphad method », Cambridge University Press, (2007).

## **CHAPITRE II :**

# **LA MÉTHODE CALPHAD**

## SOMMAIRE DU CHAPITRE II

---

<b>II.1</b>	<b>INTRODUCTION.</b>	<b>40</b>
<b>II.2</b>	<b>PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE CALPHAD.</b>	<b>41</b>
II.2.1	Sélection des données	43
II.2.2	Sélection des modèles thermodynamiques.	45
II.2.3	Principe de l'optimisation.	45
<b>II.3</b>	<b>DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS PURS.</b>	<b>46</b>
II.3.1	Contribution magnétique.	46
II.3.2	Stabilité du réseau.	48
<b>II.4</b>	<b>MODÈLES THERMODYNAMIQUES UTILISÉS POUR LES SOLUTIONS ET LES COMPOSÉS.</b>	<b>48</b>
II.4.1	Modélisation de l'énergie de Gibbs	48
II.4.2	Modèle des phases stœchiométriques	49
II.4.3	Modèles des solutions de substitution désordonnées	50
II.4.4	Modèles des solutions interstitielles désordonnées	55
II.4.5	Modèle des phases ordonnées; modèle des sous-réseaux	55
<b>II.5</b>	<b>LOGICIELS DE CALCUL.</b>	<b>56</b>
<b>II.6</b>	<b>CONCLUSION.</b>	<b>57</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>58</b>

---

## **II.1 INTRODUCTION**

De nombreuses propriétés des alliages sont liées aux phases et microstructures des composants. Ainsi pour développer un matériau optimal, il est essentiel d'être capable de prévoir la microstructure du matériau considéré. En ce sens, les diagrammes de phases présentent les informations les plus importantes pour le développement de nouveaux alliages.

La détermination expérimentale de tels diagrammes implique la réalisation de traitements thermiques suffisamment longs aux températures concernées pour obtenir des informations sur les états d'équilibres stables. De plus, la diffusivité des éléments considérés est en général insuffisante à des températures situées en dessous de la moitié de la température de fusion pour effectuer ce type d'expériences. Il est donc difficile d'obtenir des informations sur les systèmes en deçà de cette température limite. Dans le domaine de hautes températures; de telles expériences de détermination d'équilibre de phases nécessitent également l'emploi d'appareillage permettant de contrôler précisément la température et de travailler en atmosphère contrôlée. Pour ces raisons la détermination expérimentale complète de diagrammes de phases est longue et coûteuse.

Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagramme), qui prévaut dans ce domaine, est introduite par Larry Kaufman [1]. Elle repose sur la modélisation des propriétés thermodynamiques d'un système. En décrivant l'énergie de Gibbs de toutes les phases appartenant à un système, il est possible de calculer le diagramme de phases. Il est aussi possible de combiner les descriptions de systèmes simples pour prévoir les équilibres de phases de systèmes complexes. L'énergie de Gibbs de chaque phase est décrite par un modèle mathématique. Les coefficients entrant dans ces expressions sont ajustés à partir de données expérimentales. La méthode CALPHAD est par conséquent semi-empirique. Les détails sur l'approche CALPHAD ont été fournis dans des différents livres (Kaufman et al.

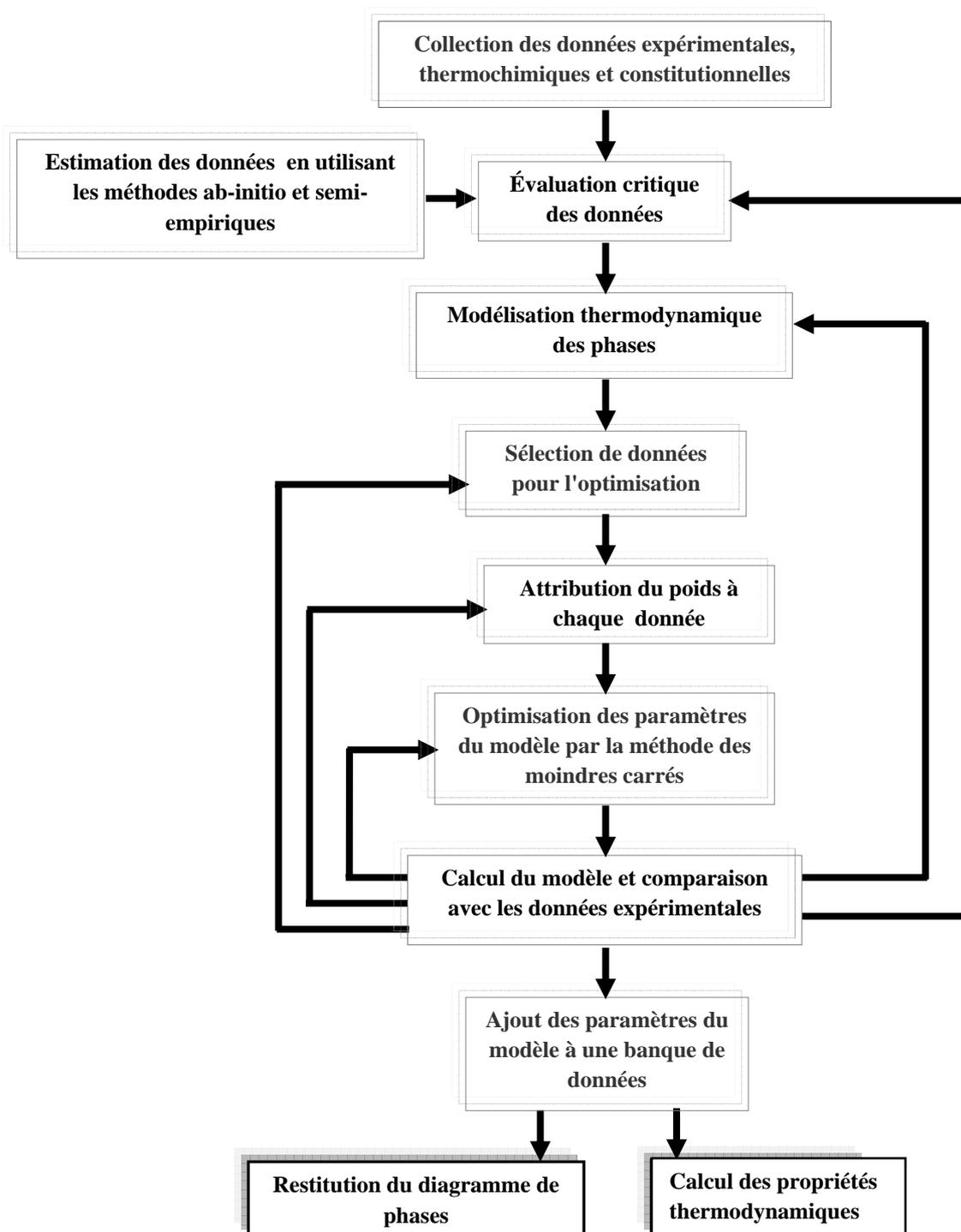
[1], Saunders et al. [2], Lukas et al. [3]), alors que son histoire a été récemment publiée par Spencer [4].

Dans ce chapitre, nous décrivons le principe de la modélisation d'un diagramme de phases selon la méthode CALPHAD, afin de comprendre, dans les chapitres suivants, les paramètres choisis pour modéliser nos systèmes, puis nous présenterons les modèles utiles pour décrire des phases de natures différentes. Enfin, le principe d'optimisation d'un système sera explicité.

## **II.2 PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE CALPHAD**

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude de fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'énergie de Gibbs  $G$ , comme on a vu dans le chapitre précédent, est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression, la température, et la composition sont les variables de contrôle du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'énergie de Gibbs du système polyphasé comme l'illustre la figure I.7 (chapitre précédent).

La description thermodynamique d'un système ne se résume pas à son diagramme de phases qui n'est qu'une cartographie des équilibres qui y surviennent. La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cela est possible à partir de sa modélisation car celle-ci consiste justement à décrire, pour toutes ses phases, l'énergie de Gibbs qui contient toute l'information thermodynamique. Selon la méthode CALPHAD, elle est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables déterminés à partir d'informations expérimentales. La modélisation s'effectue par une optimisation de ces paramètres de sorte à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Le résultat de la modélisation est ensuite décrit par une banque qui contient, pour toutes les phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs numériques obtenues pour les différents coefficients. L'organigramme simplifié de la figure II.1 décrit les différentes étapes de cette méthode.



**Figure II.1** Représentation schématique de la méthode CALPHAD y compris les différents chemins itératifs [5].

Pour calculer un diagramme de phases, il est nécessaire d'utiliser des données expérimentales fiables et de modéliser chaque phase avec le modèle adéquat. Nous allons aborder les paramètres intervenants dans le choix des données expérimentales, et dans celui des modèles thermodynamiques. Cela permettra de comprendre en quoi consiste la modélisation d'un système.

### **II.2.1 Sélection des données**

La modélisation thermodynamique d'un système nécessite des informations sur la présence des différentes phases dans le système. De plus, CALPHAD est une méthode semi-empirique et nécessite des données expérimentales d'entrée pour l'optimisation des variables apparaissant dans les modèles de l'énergie de Gibbs des phases constitutives. Ainsi, la recherche documentaire est la première étape de la modélisation thermodynamique d'un système. Les informations expérimentales qui peuvent être utiles pour la modélisation thermodynamique d'un système peuvent être divisées dans les catégories suivantes :

**a) Les données du diagramme de phases:** elles comprennent les données relatives aux équilibres de phases dans un système ; telles que les températures de réactions invariantes, de liquidus ou de solidus, de Limites de solubilité, les compositions d'invariants, des conodes, ... etc.

**b) Les données thermodynamiques:** elles contiennent les informations thermodynamiques telles que l'enthalpie de mélange, l'enthalpie de transformation, l'enthalpie de formation, l'activité, le potentiel chimique, etc. Ce type de données présente alors l'avantage d'être relié directement aux grandeurs qui sont modélisées; l'énergie de Gibbs ou sa composante enthalpique.

**c) Les données cristallographiques:** les informations relatives à la structure cristalline des phases constitutives telles que le groupe d'espace, l'occupation de sites, ... etc. sont très importantes dans le choix des modèles thermodynamiques appropriés pour chaque phase.

**d) Les mesures physiques:** Il s'agit de données relatives à la chaleur spécifique ou le magnétisme.

**e) Les données calculées:** les informations telles que l'enthalpie de formation ou l'enthalpie de mélange des différents constituants stables et métastables peuvent également être

obtenues à l'aide des calculs d'ab-initio de la théorie de la densité fonctionnelle (TDF) ou de l'approche de Miedema [6]. Ils sont très utiles dans la modélisation thermodynamique d'un système. En ce qui concerne les limites de phase, les calculs fondamentaux tels que la CVM (Cluster Variation Method) peuvent être utilisés comme guide pour la forme de limites de phases métastables [3].

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des équilibres entre phases dans un système multiconstituants et les calculs fondamentaux ont été détaillées dans l'ouvrage [3].

L'examen détaillé de la littérature donne un bon aperçu du système. Cependant, il n'est pas surprenant que l'on puisse trouver des contradictions entre les différentes études expérimentales en termes de températures des réactions invariantes, les limites de solubilité des différentes phases, la présence de phases intermétalliques dans un système binaire, etc. Dans ce cas, ces données doivent être choisies en fonction de leur crédibilité :

- Pureté des éléments de départ utilisés. Parfois, une très petite quantité d'impuretés peut modifier sensiblement les résultats (soit stabiliser une phase non-équilibre ou créer une barrière de nucléation à la précipitation d'une phase d'équilibre).
- Technique de préparation de l'échantillon, le temps et les températures de recuit c'est-à-dire atteinte de l'équilibre thermodynamique, techniques de caractérisation, type d'appareillages utilisés, conditions expérimentales.
- L'écart-type des résultats obtenus par le même groupe.
- Accord entre les données obtenues à partir de différents groupes.

Les premiers essais de l'optimisation peuvent aussi aider à détecter les informations contradictoires et à sélectionner les données appropriées pour l'optimisation. Selon la précision et la fiabilité de l'information expérimentale, on peut attribuer des poids différents aux mesures différentes lors de l'optimisation. Les données expérimentales qui sont plus importantes et fiables peuvent avoir des poids plus élevés tandis que les données moins fiables peuvent avoir un poids plus faible, qui est dans certains cas peut-être nul.

Une fois le jeu de données expérimentales sélectionné, il convient de choisir les modèles thermodynamiques adaptés aux phases à modéliser.

## **II.2.2 Sélection des modèles thermodynamiques**

Une bonne optimisation d'un système est synonyme d'un choix de modèles cohérents avec la physique qui leur est associée. Pour cela, il est tout d'abord indispensable de connaître la nature de la phase à modéliser, c'est-à-dire ses données cristallographiques, le fait qu'elle soit stœchiométrique, ordonnée... etc. Ensuite, il est essentiel de lui associer le bon modèle. Nous détaillerons, en section II.4 de ce chapitre les différents modèles disponibles pour modéliser une phase en fonction de sa nature.

Il est également utile, lors de l'optimisation d'un système, de s'intéresser à la compatibilité de celle-ci avec d'autres optimisations mettant en jeu des éléments et des phases communs. Cela permet la mutualisation d'optimisations et par conséquent la construction de bases de données permettant d'extrapoler des équilibres dans des systèmes multiconstituants.

Les modèles choisis ont des paramètres ajustables, et le rôle de l'optimisation est de déterminer les valeurs de ces paramètres.

## **II.2.3 Principe de l'optimisation**

L'optimisation consiste à ajuster les paramètres des modèles par une méthode de moindres carrés. Il s'agit de déterminer les valeurs des termes d'interactions et des énergies de formation des composés à partir des données expérimentales. Il est possible de donner un poids plus élevé à certaines de celles-ci jugées importantes.

L'optimisation d'un système (et/ou l'exécution de calculs) s'opère par le biais de modules spécialisés de logiciels tels que Thermo-calc [7], Pandat [8], Factsage [9] ou MTDATA [10], BatnaBin [11], ... etc.

Une bonne optimisation repose, d'une part, sur de nombreuses données expérimentales de bonne précision du système considéré; et d'autre part sur le choix de modèles appropriés. Il existe une infinité d'optimisations d'un système, celles-ci étant dépendantes, entre autres, du jeu de données expérimentales choisi et du poids accordé aux différentes mesures, mais aussi des modèles choisis et de leur nombre de paramètres. On s'accorde à dire qu'une optimisation correcte met en jeu le minimum de paramètres.

On considère que l'optimisation est terminée lorsqu'on a réussi à décrire toutes les données expérimentales sélectionnées de manière satisfaisante, avec le minimum de paramètres. La méthodologie de l'optimisation a été décrite en détail par Hari Kumar et al. [5] et plus récemment par Schmid-Fetzer et al. [12].

### II.3 DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS PURS

Devant l'absence de toute échelle absolue d'enthalpie, contrairement à l'entropie, il est important qu'un état de référence soit défini dans la description de l'énergie de Gibbs. Celui couramment utilisé provient du formalisme développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europe) qui recense et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données telle que celle de Dinsdale [13] qui a été retenue dans cette étude. Selon le SGTE, l'énergie de Gibbs d'un élément  $i$  pur,  ${}^{\circ}G_i^{\varphi}$  référée à l'enthalpie de son état stable  $SER$  (Stable Element Reference) à 298.15K,  ${}^{\circ}H_i^{\varphi}(298.15 K)$  est symbolisée en  $GHSEi$ , cette quantité est donnée en fonction de la température par l'équation :

$$\begin{aligned} GHSEi &= {}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) \\ &= a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \end{aligned} \quad (\text{II. 1})$$

L'état  $SER$  est l'état de l'élément dans sa structure cristallographique stable à une température de 298.15 K et une pression  $10^5$  Pa. Pour les matériaux ferromagnétiques, il sera l'état paramagnétique. Les coefficients  $a, b, c$  et  $d, \dots$  etc. de cette expression ont été tirés de la base de données Dinsdale. Il existe par ailleurs des contributions additionnelles tenant compte de la pression [14] ou des effets magnétiques. La dépendance en pression des phases condensées est en général ignorée.

#### II.3.1 Contribution magnétique

Les travaux d'Inden [15,16] ont conduit Hillert et Jarl [17] à définir la contribution magnétique à l'énergie de Gibbs molaire de la manière suivante :

$${}^{mag}G = RT \ln(B_0 + 1) g(\tau) \quad (\text{II. 2})$$

avec  $\tau = T/T_C$ ,  $T_C$  étant la température magnétique critique c'est-à-dire :

- la température de Curie  $T_C$  pour les matériaux ferromagnétiques,
- la température de Néel  $T_N$  pour les matériaux antiferromagnétiques.

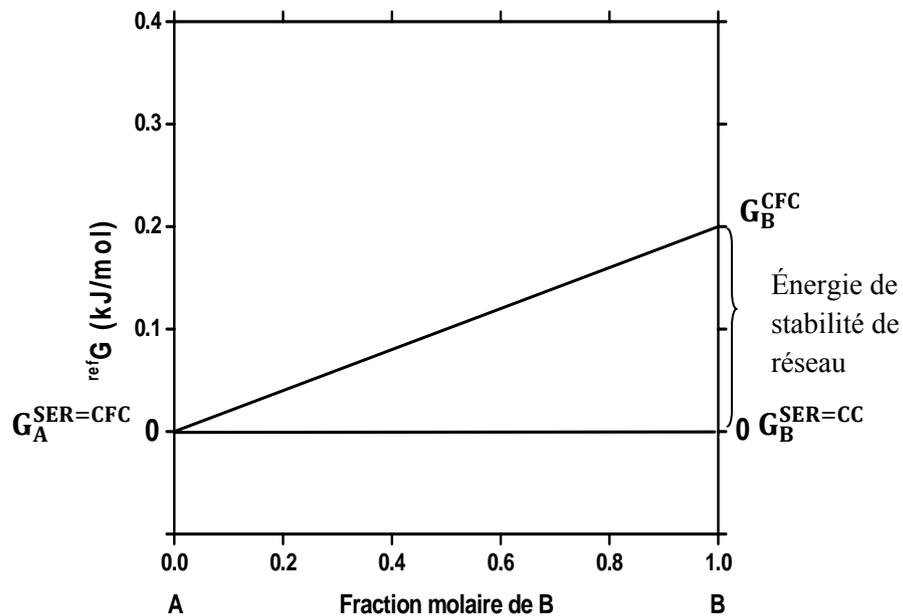
$B_0$  est le moment magnétique moyen par atome, exprimé en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).  $g(\tau)$  est donné par :

$$g(\tau) = 1 - \left[ \frac{79 \tau^{(-1)}}{140 p} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D \quad \text{pour } \tau \leq 1$$

$$g(\tau) = - \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / D \quad \text{pour } \tau > 1$$

$$\text{où } D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right)$$

$p$  étant la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance. Sa valeur dépend de la structure considérée. Pour la structure cubique centrée (A2),  $p=0.40$  ( $D=1.5828482$ ) alors que pour les structures compactes, cubique à faces centrées (A1) et hexagonale compacte (A3),  $p=0.28$  ( $D=2.342456517$ ).



**Figure II.2** Graphique représentant l'énergie de référence de la phase c.f.c. dans un système A-B dans le cas où les deux éléments ont des états *SER* différents. Ce diagramme introduit la notion d'énergie de stabilité du réseau (lattice stability).

### II.3.2 Stabilité du réseau

Nous verrons par la suite qu'il est également nécessaire de décrire les éléments purs dans des structures communes où ils sont instables ou métastables, c'est-à-dire les changements d'état de référence. La figure II.2 illustre l'exemple où l'élément B cristalliserait dans un autre état que celui de A à l'état *SER* (p. ex. c.c.). Dans ce cas, l'énergie de Gibbs de B sous forme c.f.c. est plus élevée et la différence entre cette énergie et celle dans l'état *SER* est appelée énergie de stabilité du réseau (on parle de lattice stability en anglais). Cette énergie peut s'exprimer par une équation du même type que l'équation (II.1).

## II.4 MODÈLES THERMODYNAMIQUES UTILISÉS POUR LES SOLUTIONS ET LES COMPOSÉS

Dans l'approche CALPHAD, les différentes phases sont décrites par l'utilisation de différents modèles thermodynamiques. Cette partie a pour but de décrire le formalisme mathématique utilisé pour la description des phases.

### II.4.1 Modélisation de l'énergie de Gibbs

Le calcul des équilibres de phase dans un système multiconstituant nécessite la minimisation de l'énergie de Gibbs totale,  $G$ , de toutes les phases qui existent dans cet équilibre :

$$G = \sum_{i=1}^P n_i G_i^\varphi = \text{minimum} \quad (\text{II.3})$$

où  $n_i$  est le nombre de moles, et  $G_i^\varphi$  l'énergie de Gibbs partielle du constituant  $i$  dans la phase  $\varphi$ .

Une description thermodynamique d'un système exige l'attribution des fonctions thermodynamiques pour chaque phase. Les contributions à l'énergie de Gibbs d'une phase  $\varphi$  peuvent être écrites :

$$G^\varphi = G_T^\varphi(T, x) + G_P^\varphi(P, T, x) + G_m^\varphi(T_C, \beta_0, T, x) \quad (\text{II.4})$$

avec  $G_T^\varphi(T, x)$  la contribution de la température et de la composition à l'énergie de Gibbs,  $G_P^\varphi(P, T, x)$  est la contribution de la pression et  $G_m^\varphi(T_c, \beta_0, T, x)$  la contribution magnétique de la température de Curie et le moment magnétique moyen par atome.

La dépendance de la température dans le terme  $G_T$  est généralement exprimée comme une série entière de  $T$  :

$$G_T = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (\text{II.5})$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $d_n$  sont des coefficients, et  $n$  est un nombre entier prend en général les valeurs 2, 3, -1 et 7 ou -9. Dans les différentes équations des modèles suivants qui décrivent la dépendance de concentration, les coefficients de  $G$  peuvent avoir une telle dépendance de la température. Fréquemment, seulement les deux premiers termes sont employés pour la représentation de l'énergie de Gibbs d'excès ( $a + bT$ ). Pour la dépendance de la pression est généralement ignorée.

La dépendance de l'énergie de Gibbs d'une phase  $\varphi$  de la composition :

$$G^\varphi = {}^{ref}G + {}^{id}G + {}^{ex}G \quad (\text{II.6})$$

le premier terme,  ${}^{ref}G$ , correspond à l'énergie de Gibbs d'un mélange mécanique des constituants de la phase connue sous le nom de l'énergie de Gibbs de référence, le deuxième,  ${}^{id}G$  correspond à l'énergie du mélange pour une solution idéale et le troisième,  ${}^{ex}G$ , est le prétendu terme d'excès. Depuis que Hildebrand [18] a présenté son modèle de "solution régulière" pour décrire les interactions de différents éléments dans une solution aléatoire, plusieurs modèles ont été proposés pour les phases qui dévient de cette régularité pour décrire l'énergie de Gibbs d'excès.

Par la suite, nous allons montrer comment modéliser la dépendance en température et en composition de différentes phases (composés stœchiométriques, solutions de substitution, solutions d'insertion).

## II.4.2 Modèle des phases stœchiométriques

Comme les éléments purs, l'énergie de Gibbs des composés stœchiométriques est uniquement dépendante de la température. En prenant l'hypothèse de Kopp-Neumann, c'est-

à-dire que la capacité calorifique  $C_p$  d'un composé est la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs ( $C_{pcomp} = \sum_i a_i C_{pi}$ ), l'enthalpie libre molaire (par mole d'atome) d'un composé  ${}^oG_{comp}(T)$  est définie de la manière suivante :

$${}^oG_{comp}(T) - {}^oH_{comp}^{SER}(298.15K) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{SER}(T) \quad (\text{II. 7})$$

$$\text{avec } {}^oH_{comp}^{SER}(298.15K) = \sum_i a_i H_i^{SER}(298.15K)$$

$a_i$  est la fraction molaire de l'élément  $i$  dans une mole de composé noté  $comp$ ;  ${}^oH_i^{SER}(298.15)$  est l'enthalpie d'un mélange mécanique des éléments purs dans leur état SER pour obtenir la composition du composé considéré à 298,15 K. Dans cette description,  $(a + bT)$  est l'énergie de Gibbs de formation du composé  $comp$  formé à partir des éléments purs dans leur état SER. L'enthalpie et l'entropie de formation du composé sont respectivement  $a$  et  $b$ .

### II.4.3 Modèles des solutions de substitution désordonnées

Le modèle de substitution désordonné est utilisé pour des phases comme la phase gazeuse ou la phase liquide et les solutions solides de substitution où les constituants peuvent se mélanger aléatoirement sur n'importe quel site dans la phase [2].

#### II.4.3.1 Solutions idéales

La plus simple description du comportement de solution est le modèle de solution idéale. Les hypothèses principales de ce modèle sont : (1) les constituants mélangés sont identiques, (2) le mélange est purement aléatoire, (3) l'énergie de mélange (d'interaction) est nulle.

L'entropie due à la configuration peut être facilement calculée et est liée à la probabilité d'échange des composants. L'entropie de configuration  $S^{conf}$  est donné par :

$$S^{conf} = k \ln \omega_p \quad (\text{II. 8})$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\omega_p$  est le nombre de configurations dans lesquelles les constituants peuvent être disposés pour un état donné. Pour un système multiconstituants est égal au nombre de permutations données par :

$$\omega_p = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{II. 9})$$

où

$$N = \sum_i n_i$$

$n_i$  est le nombre de constituants de  $i$  et  $N$  est le nombre total de constituants dans la phase  $\varphi$ . Pour une mole d'éléments,  $N$  est égal au nombre d'Avogadro. En utilisant la formule de Stirling,  $S^{conf}$  est maintenant égale à :

$$S^{conf} = -k \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{N} \quad (\text{II. 10})$$

L'entropie molaire idéale de mélange de la phase  $\varphi$  est alors donnée par :

$${}^{id}S^\varphi = -Nk \sum_i x_i^\varphi \ln x_i^\varphi \quad (\text{II. 11})$$

où  $x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$ . Avec l'hypothèse que l'énergie d'interaction est égale à zéro, il est possible de substituer les atomes sans modifier l'énergie de cet état et  ${}^{id}G^\varphi$  est alors donnée par :

$${}^{id}G^m = -T {}^{id}S^\varphi = RT \sum_i x_i^\varphi \ln x_i^\varphi \quad (\text{II. 12})$$

où  $R$  est la constante des gaz. L'énergie de Gibbs molaire d'une solution idéale  $\varphi$  sera alors :

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i^\varphi {}^oG_i^\varphi + RT \sum_i x_i^\varphi \ln x_i^\varphi \quad (\text{II. 13})$$

avec  ${}^oG_i^\varphi$  définissant l'énergie de Gibbs des éléments purs dans la structure  $\varphi$ . Pour le cas des gaz, le mélange idéal est souvent supposé et cette hypothèse peut souvent être tout à fait raisonnable. Cependant, dans les phases condensées, il ya toujours une certaine interaction entre les constituants.

### II.4.3.2 Solutions régulières et non-régulières

Le modèle de solution non idéale le plus simple est le modèle de solution régulière. Les hypothèses pour ce modèle sont : (1) distribution aléatoire des atomes, (2) le nombre de plus proches voisins (de coordination) est égal à  $z$  pour tous les constituants, (3) uniquement les interactions entre plus proches voisins sont prises en compte, (4) l'énergie de liaison  $E_{ij}$  est indépendante de la composition et la température [19]. Sous ces hypothèses, l'énergie totale  $E_{tot}$  d'une solution dans un système A-B est égale à :

$$E_{tot} = \omega_{AA}E_{AA} + \omega_{BB}E_{BB} + \omega_{AB}E_{AB} \quad (\text{II. 14})$$

où  $\omega_{AA}$ ,  $\omega_{BB}$  et  $\omega_{AB}$  sont respectivement les nombres de liaisons du type A-A, B-B et A-B, et  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  et  $E_{AB}$ , les énergies de liaison correspondantes.

Avec l'hypothèse de la distribution aléatoire des atomes et le nombre de coordination de la solution qui est égale à  $z$  pour tous les constituants, le nombre de chaque type de liaison peut être calculé comme suit :

$$\begin{aligned} \omega_{AA} &= \frac{1}{2} N z x_A^2 \\ \omega_{BB} &= \frac{1}{2} N z x_B^2 \\ \omega_{AB} &= \frac{1}{2} N z x_A x_B \end{aligned} \quad (\text{II. 15})$$

où  $x_A$ ,  $x_B$  sont les fractions molaires de A et B, et  $N$  est le nombre total des particules dans la solution. À partir de l'équation (II.14) et (II.15), l'enthalpie de mélange  $H^m$  peut être calculée comme suit :

$$H^m = \frac{N_z}{2} x_A x_B (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \quad (\text{II. 16})$$

généralement cela s'écrit :

$$H^m = x_A x_B \Omega \quad (\text{II. 17})$$

$$\text{où} \quad \Omega = \frac{N_z}{2} (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \quad (\text{II. 18})$$

$\Omega$  est appelé le *paramètre de la solution régulière*. Pour une mole d'atomes, ce paramètre est obtenu pour  $N = N_{Av}$ . Si l'énergie des liaisons dépend de la température, il y aura aussi une entropie de mélange d'excès. L'énergie de Gibbs de mélange d'excès peut être écrite :

$${}^{ex}G^m = x_A x_B \Omega \quad (\text{II. 19})$$

où  $\Omega$  est maintenant un paramètre d'interaction dépendant de la température, généralement exprimé sous la forme:  $(a + b T)$ .  $\Omega$  dans ce cas n'est pas un paramètre de solution régulière.

Lorsque cette énergie en excès dans le cas général, pour un système multiconstituants, est ajoutée à l'énergie idéale (équation II.13), l'énergie de Gibbs molaire totale de la solution est obtenue :

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i^\varphi {}^oG_i^\varphi + RT \sum_i x_i^\varphi \ln x_i^\varphi + \sum_i \sum_{j>i} x_i^\varphi x_j^\varphi \Omega_{ij} \quad (\text{II. 20})$$

Bien que très simple et directe, le modèle de solution régulière peut être utilisé pour obtenir une meilleure compréhension des caractéristiques topologiques générales des diagrammes de phases.

Dans le modèle de solution régulière, l'énergie de liaison est supposée être indépendante de la composition. Cette hypothèse est trop basique lors de la modélisation des systèmes réels. Cela a conduit à l'élaboration du modèle de solution sous-régulière [1], où les énergies d'interaction sont supposées d'être modifiées linéairement avec la composition. Cela conduit à l'expression suivante pour l'énergie de Gibbs molaire d'excès de mélange  ${}^{ex}G_m^\varphi$  :

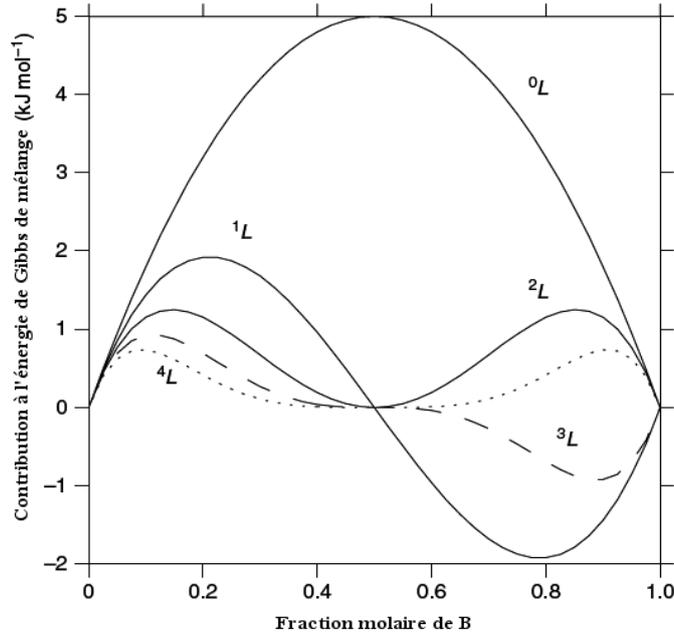
$${}^{ex}G_m^\varphi = x_i^\varphi x_j^\varphi (\Omega_{ij}^i x_i^\varphi + \Omega_{ij}^j x_j^\varphi) \quad (\text{II. 21})$$

Une dépendance de composition plus complexe de  $\Omega$  peut également être utilisée. Généralement cela se fait en utilisant des séries de développement pour  $\Omega$ . La méthode la plus courante est basée sur les polynômes de Redlich-Kister [20] et l'équation (II.20) devient alors :

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i^\varphi {}^oG_i^\varphi + RT \sum_i x_i^\varphi \ln x_i^\varphi + \sum_i \sum_{j>i} x_i^\varphi x_j^\varphi \sum_i L_{ij}^v (x_i^\varphi - x_j^\varphi)^v \quad (\text{II. 22})$$

$L_{ij}^v$  est un paramètre d'interaction binaire en fonction de la valeur de  $v$ . Comme  $\Omega_{ij}$ ,  $L_{ij}^v$  peut être dépendant de la température et écrit comme  $(a + b T)$  ; où  $a$  et  $b$  sont les coefficients ajustables du développement à calculer.

L'équation (II.22) devient égale au modèle de solution régulière (équation II.20) lorsque  $\nu = 0$  et au modèle sous-régulière quand  $\nu = 1$ . En modifiant l'ordre de développement du paramètre  $\nu$ , il est possible de modifier la contribution du terme d'énergie de Gibbs d'excès selon la figure II.3.



**Figure II.3** Influence de l'ordre du paramètre  $L_{ij}^\nu$  sur le terme d'énergie de Gibbs de mélange.

Lorsqu'au moins un des éléments constituant la solution présente des propriétés magnétiques, une contribution supplémentaire doit être introduite. Elle prend la même forme que celle définie pour les éléments purs par l'équation (II.2). La température magnétique critique et le moment magnétique moyen varient avec la composition, pour un système binaire A-B, de la manière suivante :

$$T_C = x_A^\varphi T_{C A}^\varphi + x_B^\varphi T_{C B}^\varphi + x_A^\varphi x_B^\varphi [ {}^0T_{C A,B}^\varphi + (x_A^\varphi - x_B^\varphi) {}^1T_{C A,B}^\varphi ] \quad (\text{II. 23})$$

$$B_0 = x_A^\varphi B_{0 A}^\varphi + x_B^\varphi B_{0 B}^\varphi + x_A^\varphi x_B^\varphi [ {}^0B_{0 A,B}^\varphi + (x_A^\varphi - x_B^\varphi) {}^1B_{0 A,B}^\varphi ] \quad (\text{II. 24})$$

avec  $T_{C i}^\varphi$  la température magnétique critique de l'élément  $i$  dans la structure  $\varphi$ ,  $B_{0 i}^\varphi$  son moment magnétique moyen par atome. Ces grandeurs sont issues de la description des éléments purs A et B. Les termes  ${}^nT_{C A,B}^\varphi$  et  ${}^nB_{0 A,B}^\varphi$  traduisent l'interaction magnétique des

deux éléments A et B. Ils sont déduits de la connaissance expérimentale de la température de Curie en fonction de la composition [21].

#### II.4.4 Modèles des solutions interstitielles désordonnées

La différence entre les modèles de solutions de substitution et ceux de solutions d'insertion réside dans l'entropie de désordre. Dans une solution d'insertion les gros atomes se permutent entre eux, mais les petits permutent leurs positions avec des interstices vacants. Une telle solution est saturée en atomes interstitiels lorsque  $x= 0.5$ . Si on considère que dans la solution il existe  $n_B$  atomes d'insertion dans le réseau des atomes A, il existe donc  $n_A-n_B$  sites interstitiels vides, le nombre de permutations des atomes B avec les sites vacants est :

$$\frac{(n_B + n_A - n_B)!}{n_B! (n_A - n_B)!} = \frac{n_A!}{n_B! (n_A - n_B)!} \quad (\text{II. 25})$$

L'entropie de désordre s'écrit donc sous la forme :

$$S = K \ln \left( \frac{n_A!}{n_B! (n_A - n_B)!} \right) \quad (\text{II. 26})$$

En utilisant l'approximation de Stirling on obtient :

$$S = K(n_A \ln n_A - n_B \ln n_B - (n_A - n_B) \ln(n_A - n_B)) \quad (\text{II. 27})$$

Cette formule s'écrit en faisant apparaître la fraction molaire  $x$  du constituant B :

$$S = -nK \left( x \ln \left( \frac{x}{1 - 2x} \right) - (1 - x) \ln \left( \frac{1 - x}{1 - 2x} \right) \right) \quad (\text{II. 28})$$

Pour une mole d'alliage l'entropie de désordre s'écrit sous la forme :

$$S = -R \left( x \ln \left( \frac{x}{1 - 2x} \right) - (1 - x) \ln \left( \frac{1 - x}{1 - 2x} \right) \right) \quad (\text{II. 29})$$

#### II.4.5 Modèle des phases ordonnées; modèle des sous-réseaux

Le modèle des solutions désordonnées est probablement le modèle le plus simple pour décrire le comportement thermodynamique d'une solution. L'énergie de Gibbs des états

de référence dans ce modèle est basée sur l'hypothèse du mélange aléatoire des constituants sur le réseau simple, ce qui n'est pas approprié d'appliquer pour les solutions qui montrent un ordre important. Le modèle peut être changé pour inclure des sous-réseaux selon le formalisme des sous-réseaux. Nous aborderons en détail ce modèle dans le prochain chapitre.

## II.5 LOGICIELS DE CALCUL

L'acronyme CALPHAD signifie une méthodologie générale. Plusieurs logiciels de calcul sont disponibles pour exécuter des optimisations, stocker les expressions d'énergie de Gibbs dans des bases de données et faire des calculs avec ces bases de données. Parmi ceux-là sont Thermo-Calc (incluant Parrot) [7], Pandat (PanOptimizer) [8], FactSage (OptiSage) [9] et Batnabin [11]. Les logiciels Thermo-Calc, Pandat et FactSage ont été décrits en détail dans une issue spéciale du Journal CALPHAD [26 (2) (2002) 141-312]. Batnabin est également décrit dans la réf. [11]. Pour ce travail, principalement les deux programmes Thermo-Calc et Batnabin ont été utilisés.

Le Thermo-Calc est un logiciel puissant et flexible pour une variété de calculs thermodynamiques et de diagrammes de phases basés sur un puissant *Minimiser* d'énergie de Gibbs. Il a gagné la réputation comme l'un des meilleurs logiciels pour ces calculs. Le Thermo-Calc peut utiliser plusieurs bases de données thermodynamiques différentes, en particulier ceux développés par SGTE. Les bases de données générales pour les composés et les solutions incluent:

- **SSUB** : base de données SGTE de Substances. Données pour 5000 composés condensés ou espèce gazeuse.
- **SSOL** : base de données SGTE de Solutions. Une base de données générale avec données pour beaucoup de systèmes différents couvrant 78 éléments et 600 phases de solution.
- **BIN** : base de données SGTE de Solutions d'alliages binaires.

Le Thermo-Calc consiste en plusieurs modules pour des buts spécifiques et des différentes tâches que l'utilisateur pourrait être intéressé à effectuer. Le module *TDB* est utilisé pour récupération de bases de données ou des fichiers de données. Le module *GES* est

utilisé pour l'inscription des informations du système et les données thermodynamiques. Le module *POLY* peut calculer divers équilibres hétérogènes complexes, tandis que le module *POST*, permet de tracer plusieurs types de diagrammes de phases et de propriétés. Le module *PARROT* fournit un outil puissant et flexible pour l'évaluation des données et l'évaluation des données expérimentales, par lequel les fonctions d'énergie de Gibbs peuvent être tirées en adaptant les données expérimentales par la méthode des moindres carrés.

La meilleure approche pour une optimisation avec le module Parrot est de créer un fichier "*set-up*" contenant toutes les informations de phase, avec les variables des paramètres du modèle qui seront calculées. Ceci est un fichier texte avec une extension *.tcm* et il est exécuté avec la commande "*macro*" dans Thermo-Calc. Des informations supplémentaires peuvent être introduites dans ce fichier pour une référence future, les changements de modèle peuvent également être indiqués.

Les données expérimentales sont résumées dans le fichier *pop*. Les données sont saisies dans des ensembles "*Equilibrium*". Chaque état a son propre ensemble de données qui lui est associé. Un exemple pour la réaction eutectique  $L \leftrightarrow (Ho) + (HoTe)$  est fourni ici.

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,HCP_A3,HOTE=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1383.15:10,X(LIQUID,TE)=.23:0.02
EXPERIMENT X(HCP_A3,TE)=0:0.02
LABEL AINV
SET-ALT X(HOTE,TE)=0.5
SET-ALL-START 1383.15 Y
```

Les conditions des phases fixes, la pression et la température fixent l'équilibre. Tous les ensembles de données nécessaires pour optimiser toutes les phases ont été aussi ajoutés.

## II.6 CONCLUSION

La méthode CALPHAD est un puissant outil de description des propriétés thermodynamiques d'équilibres des alliages. Elle permet de déterminer et de proposer des modèles pour décrire les différentes phases en équilibre dans un système à partir de travaux expérimentaux et théoriques. Une base de données est ensuite générée pour stocker les paramètres de ces modèles pour chaque système. Ces bases de données peuvent être utilisées

avec différents logiciels de calculs des propriétés thermodynamiques (ThermoCalc, Pandat, FactSage, Batnabin...etc.) pour tracer les diagrammes de phases et calculer les propriétés thermodynamiques de ces systèmes et les explorer pour des systèmes d'ordres plus élevés.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] L. Kaufman and H. Bernstein, « Computer calculation of phase diagrams »: with special reference to refractory metals, Academic Press Inc, (1970).
- [2] N. Saunders and A. P. Miodownik, « Calphad : calculation of phase diagrams, a comprehensive guide », Pergamon Materials Series, (1998).
- [3] H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, « Computational thermodynamics, the Calphad method », Cambridge University Press, (2007).
- [4] P. Spencer, Coupling Phase Diagrams Thermochem. 32, 1-8, (2008).
- [5] K. C. Hari Kumar and P. Wollant, J. Alloys and Compounds 320, 189-198, (2001).
- [6] A. R. Miedema, P.F. de Châtel and F.R. de Boer, Phys. B100, 1-28 (1980).
- [7] B. Sundman, B. Jansson, and J. Anderson, Calphad 9, 153-190 (1985).
- [8] S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. Oates, Calphad 26, 175-188, (2002).
- [9] C. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, J.M. Mahfoud, A. Pelton and S. Petersen, Calphad 26, 189-228, (2002).
- [10] R. Davies, A. Dinsdale, J. Gisby, J. Robinson and S. Martin, Calphad 26, 229-271, (2002).
- [11] Y. Djaballah, Thèse de Doctorat, Université de Batna (Algérie), (2005).
- [12] R. Schmid-Fetzer, D. Andersson, P.Y. Chevalier, L. Eleno, O. Fabrichnaya, U.R. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr and M. Zinkevich, Calphad 31, 38-52, (2007).
- [13] A. T. Dinsdale, Calphad 15, 371, (1991).
- [14] F. D. Murnaghan, Proc. Of the Nat. Acad. of Sc. of the USA 30, 244, (1944).
- [15] G. Inden, Proceeding Calphad- V (Düsseldorf), III-(4), 1, (1976).
- [16] G. Inden, Physica 103B, 82-100, (1981).
- [17] M. Hillert and M. Jarl, Calphad 2, 227-238, (1978).
- [18] J. H. Hildebrand, J. Ame. Chem. Soc 51, 66-80, (1929).

- [19] C. H. P. Lupis. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York: North Holland, (1983).
- [20] O. Redlich and A. T. Kister, *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 345-348 (1948).
- [21] N. Dupin, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1992).

## **CHAPITRE III :**

# **DESCRIPTION DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX**

## SOMMAIRE DU CHAPITRE III

---

<b>III.1</b>	<b>INTRODUCTION.</b>	<b>62</b>
<b>III.2</b>	<b>MODÈLE GÉNÉRALISÉ DES SOUS-RÉSEAUX</b>	<b>63</b>
III.2.1	Définition de la fraction de sites.	63
III.2.2	Énergie de Gibbs molaire.	65
III.2.3	Cas particuliers	70
<b>III.3</b>	<b>MODÈLES EN DEUX SOUS-RÉSEAUX.</b>	<b>71</b>
III.3.1	Substitution sur un seul sous-réseau	71
III.3.2	Substitution sur deux sous-réseaux	74
<b>III.4</b>	<b>APPLICATIONS DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX</b>	<b>79</b>
III.4.1	Phases interstitielles	79
III.4.2	Composés intermétalliques complexes	84
III.4.3	Transformations ordre-désordre.	88
III.4.4	Liquides ioniques	94
<b>III.5</b>	<b>CONCLUSION.</b>	<b>97</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.</b>	<b>97</b>

---

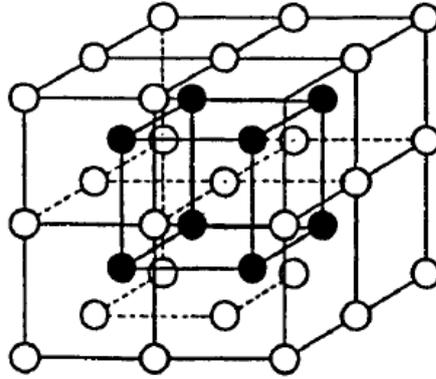
### III.1 INTRODUCTION

Le modèle des solutions régulières ne convient pas à la description des phases qui montrent un ordre important, comme les composés intermétalliques ou ionique et les liquides ioniques. Les différents éléments constituant ces phases adaptent préférentiellement des sites cristallographiques différents. Elles sont généralement traitées par le modèle en sous-réseaux. Ce modèle repose sur le fait que chaque site cristallographique différent de la structure considérée doit être décrit avec un sous-réseau (figure III.1). Il est alors possible d'utiliser le modèle des solutions régulières qui suppose le mélange aléatoire au sein de chaque sous-réseau. L'idée du modèle des sous-réseaux provient de Temkin [1] pour les solutions ioniques, avec l'hypothèse que deux sous-réseaux existent dans le cristal ionique. L'entropie de configuration est décrite pour les cations et les anions séparément. Le modèle a ensuite été utilisé pour les systèmes métalliques par Hillert et al. [2,3] et adapté pour plusieurs sous-réseaux par Sundman et Ågren [4].

Une phase intermétallique est souvent non-stœchiométrique, elle peut présenter un domaine de composition bien étendu. Considérons une telle phase  $A_{1-d}B_{1+d}$ . Les sous-réseaux normalement occupés par les atomes A et B seront appelés, respectivement, le sous-réseau A et le sous-réseau B. La déviation à la stœchiométrie (où  $d = 0$ ) peut se produire par la formation de défauts tels que les atomes d'antistructure (les atomes A occupent les sites de B et/ou l'inverse), les lacunes, les atomes occupant des sites interstitiels, etc. Généralement, un type de défauts sera prédominant pour des solutions avec un excès de A et un autre type sera prédominant pour des solutions ayant un excès de B.

La puissance du modèle des sous-réseaux réside dans le fait que la plupart des autres modèles, comme le modèle de solutions de substitution, sont des cas particuliers du modèle. D'autre part, le modèle peut être appliqué plus particulièrement à une structure cristalline ordonnée complexe, comme la phase sigma, ou utilisé pour décrire les relations ordre-désordre entre les phases similaires comme  $\gamma/\gamma'$  dans les superalliages à base de Ni [5]. Il traite donc beaucoup de phases différentes avec des structures différentes. Ceci facilite le développement de logiciels et de bases de données parce que beaucoup de types de solutions peuvent être traités comme des cas d'un formalisme général. Dans ce chapitre, nous introduiront tous d'abord les concepts généraux du modèle des sous-réseaux en représentant

tous les termes, les notations et les formules des grandeurs thermodynamiques impliqués. Enfin, nous expliquerons certaines de ses applications.



**Figure III.1** Structure cubique centrée B2 de type CsCl, représente l'interpénétration de deux réseaux cubiques simples.

## III.2 MODÈLE GÉNÉRALISÉ DES SOUS-RÉSEAUX

Selon le modèle de multiples sous-réseaux, une phase intermétallique peut être schématisée comme suit :



Chaque sous-réseau est symbolisé par une paire de parenthèses. Elles contiennent, pour chaque sous-réseau, les espèces présentes sur le site cristallographique associé au sous-réseau. Ces espèces peuvent être des atomes, des ions, des lacunes ou des charges ; dépendent du type de la phase considérée. Le premier sous-réseau contient les espèces A, B, ..., alors que le deuxième sous-réseau contient les espèces C, D, ..., et ainsi de suite. a, b, ... représente le nombre de sites par maille unitaire sur le premier et le second sous-réseau etc.

### III.2.1 Définition de la fraction de sites

Les fractions molaires dans une phase sont généralement définies par la relation suivante :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} = \frac{n_i}{n} \quad (\text{III.1})$$

où  $n_i$  et  $n_j$  sont les nombres de moles des éléments  $i$  et  $j$ , respectivement, et  $n$  est le nombre total de moles dans la phase. Le nombre des espèces est  $c$ . Il est commode d'introduire une variable de composition similaire pour chaque sous-réseau si la phase est composée de deux ou plusieurs sous-réseaux :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n^s} \quad (\text{III. 2})$$

l'exposant  $s$  désigne le sous-réseau considéré.  $y_i^s$  représente donc la fraction de sites de l'espèce  $i$  du sous-réseau  $s$ .  $n_i^s$  est le nombre des espèce  $i$  du sous-réseau  $s$  et  $n^s$  est le nombre total de site du sous-réseau  $s$ . Chaque sous-réseau  $s$  présente la condition  $\sum_i y_i^s = 1$ . Cela peut être généralisé en incluant les sites vacants, qui sont importants à considérer dans le cas des phases interstitielles ou si les défauts interstitiels dans la phase sont importants tels que l'équation (III.2) devient :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{(n_{Va}^s + \sum_i n_i^s)} \quad (\text{III. 3})$$

et  $n_{Va}^s$  est le nombre total de sites vacants dans le sous-réseau  $s$ . On peut alors définir la fraction de sites des sites vacants et obtenir la relation :

$$y_{Va}^s = 1 - \sum_i y_i^s \quad (\text{III. 4})$$

Il est souvent commode de considérer les sites vacants dans un sous-réseau comme un constituant et de les inclure dans la somme pour le sous-réseau dans l'équation (III.3), mais pas dans la somme pour toute la phase dans l'équation (III.1).

On définit aussi  $a^s$ , la fraction de site correspondant au sous-réseau  $s$  par :

$$a^s = \frac{n^s}{n} \quad (\text{III. 5})$$

les  $a^s$  sont données par le nombre de sites dans la maille élémentaire, donc  $\sum_{s=1}^q a^s = 1$ .  $q$  représente le nombre de sous-réseaux et  $n$  représente le nombre de sites total.

Les fractions de sites peuvent être disposées dans une matrice  $l \times c$  s'il existe  $l$  sous-réseaux et  $c$  constituants :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1^1 & y_2^1 & y_3^1 & \dots & y_c^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & y_3^2 & \dots & y_c^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_1^l & \dots & \dots & \dots & y_c^l \end{pmatrix} \quad (\text{III. 6})$$

Chaque ligne représente un sous-réseau et chaque colonne un constituant. Comme la plupart des constituants n'entrent pas dans tous les sous-réseaux, de nombreux composants  $y_i^s$  sont nuls.

La composition globale de la phase ainsi décrite est reliée aux fractions de sites (à partir d'une matrice donnée  $Y$ ) comme suit :

$$x_i^\varphi = \frac{n_i}{\sum_{i \neq Va} n_i} = \frac{\sum_{s=1}^q a^s y_i^s}{\sum_{s=1}^q a^s (1 - y_{Va}^s)} \quad (\text{III. 7})$$

où  $x_i^\varphi$  est la fraction molaire de l'élément  $i$  dans la phase  $\varphi$  avec  $\sum_{i \neq Va} x_i^\varphi = 1$ .

### III.2.2 Énergie de Gibbs molaire

Le modèle en sous-réseaux définit l'énergie de Gibbs d'une mole de sites de la phase  $\varphi$ ,  ${}^oG_{ms}^\varphi$ , par une équation similaire à celle employée pour les solutions de substitution :

$${}^oG_{ms}^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (\text{III. 8})$$

#### III.2.2.1 L'entropie idéale de mélange

Pour calculer l'entropie idéale de mélange  ${}^{id}G^\varphi$  d'une phase avec le modèle des sous-réseaux, on peut appliquer l'hypothèse de mélange aléatoire des éléments sur chaque sous-réseau et les contributions des différents sous-réseaux sont additionnées. En effet, le nombre d'arrangements possibles des espèces présentes sur le sous-réseau  $s$  est :

$$\frac{n^s!}{\prod_{i=1}^{e^s} n_i^s!} \quad (\text{III. 9})$$

D'où le nombre total d'arrangements possibles sur tous les sites :

$$\omega_p = \prod_{s=1}^q \frac{n^s!}{\prod_{i=1}^{e^s} n_i^s!} \quad (\text{III. 10})$$

L'entropie de configuration est égale à  $S = k \ln \omega_p$ .

$$S = -k \sum_{s=1}^q \sum_{i=1}^{e^s} [ \ln (n_i^s!) - \ln (n^s!) ] \quad (\text{III. 11})$$

Le remplacement de  $n_i^s$  et  $n^s$  par  $y_i^s a^s n$  et  $a^s n$  et l'utilisation de l'approximation de Stirling  $\ln a! = a \ln a - a$  conduisent à :

$$S = -k n \sum_{s=1}^q a^s \sum_{i=1}^{e^s} y_i^s \ln (y_i^s) \quad (\text{III. 12})$$

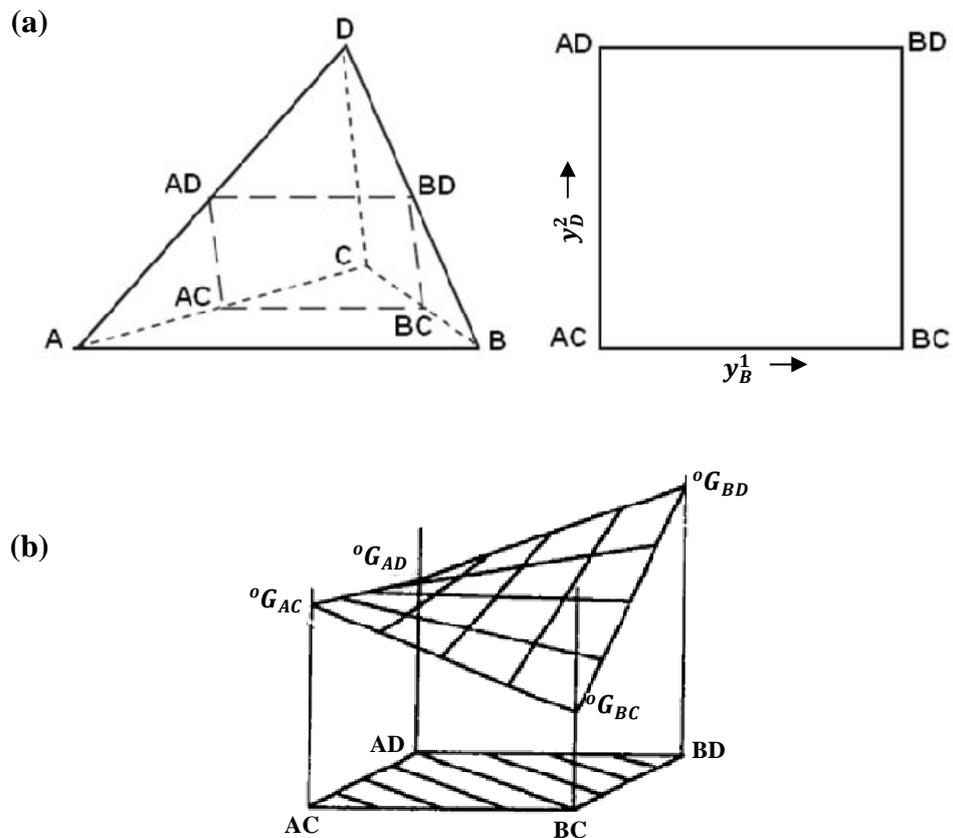
${}^{id}G^\varphi$  est liée à l'entropie idéale  $S$  par la relation  ${}^{id}G^\varphi = -TS$ , donc :

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{s=1}^q a^s \sum_{i=1}^{e^s} y_i^s \ln (y_i^s) \quad (\text{III. 13})$$

### III.2.2.2 Énergie de Gibbs des états de références

L'énergie de Gibbs des états de référence  ${}^{ref}G^\varphi$  est effectivement définie par les *end-members*. Envisager le cas le plus simple, considéré par Hillert et Stefansson [2], représenté par  $(A,B)_a(C,D)_b$  où il ya deux sous-réseaux et deux constituants sur chacun d'eux, A, B et C, D respectivement. C'est une phase quaternaire mais sa composition peut seulement être variée avec deux degrés de liberté au lieu de trois en raison de contraintes stœchiométriques ( $y_A + y_B = 1$  et  $y_C + y_D = 1$ ). Toutes les compositions possibles peuvent donc être représentées sur un plan tout comme un système ternaire. Comme le montre la figure III.2a, un schéma carré est la forme naturelle et chaque coin est un *end-member*. Les *end-members* sont des composés définis formés quand chaque sous-réseau est occupé par un seul type d'élément. Ils peuvent être soit réels, soit hypothétiques. Perpendiculaire à ce plan, nous pouvons tracer l'énergie de Gibbs. La figure III.2b représente la surface de référence en fonction de la répartition sur les sites pour des valeurs particulières des énergies de formation des *end-members* définis par le modèle. Toutefois,

pour des valeurs quelconques des énergies de Gibbs des end-members, cette surface n'est pas plane [7].



**Figure III.2** (a) Espace de composition englobé par le système et (b) la surface d'énergie de référence décrite par l'équation (III.14) d'après Hillert et Stefansson [2, 6].

La surface dans la figure III.2b peut être représentée par l'équation :

$${}^{ref}G^\varphi = y_A y_C {}^oG_{A:C} + y_B y_C {}^oG_{B:C} + y_A y_D {}^oG_{A:D} + y_B y_D {}^oG_{B:D} \quad (\text{III.14})$$

où  ${}^oG_{A:C}$  représente l'énergie de Gibbs du end-member AC et les autres grandeurs ont une définition équivalente.

Une notation alternative de ces quantités serait  ${}^oG_{ij}^{st}$ , où  $i$  est le constituant sur le sous-réseau  $s$  et  $j$  le constituant sur le sous-réseau  $t$ . De cette façon plus de sous-réseaux peuvent facilement être ajoutés. Quand l'équation (III.14) est généralisée, le principe suggéré par Hillert et Stefansson [2] rend nécessaire de considérer chaque composé possible et multiplier son énergie de Gibbs par la fraction de ce composé, c'est-à-dire le produit des

fractions de sites correspondantes, par exemple  $y_i^s y_j^t$  dans le cas de deux sous-réseaux. Comme une autre alternative l'information contenue dans l'exposant et l'indice peut être représenté par une rangée (ou occupation de sites)  $I$ , qui définit un constituant pour chaque sous-réseau. En utilisant cette notation, on peut écrire l'équation (III.14) sous la forme générale suivante:

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_I P_I(Y) \cdot {}^oG_I \quad (\text{III. 15})$$

${}^oG_I$  représente l'énergie de Gibbs du composé défini par  $I$  qui peuvent bien sûr dépendre de la température et de la pression, et  $P_I(Y)$  représente le produit correspondant de fractions de sites à partir de la matrice  $Y$ .

### III.2.2.3 Énergie de Gibbs d'excès

La méthode pour décrire l'énergie de Gibbs d'excès  ${}^{ex}G^\varphi$  peut, à nouveau, être mieux montrée en utilisant un système à deux sous-réseaux  $(A, B)_1(C, D)_1$  avant la généralisation à un système multiconstituants. Dans cet alliage les interactions A-C, A-D, B-C et B-D sont contrôlées par l'énergie de Gibbs des composés AC, AD, BC et BD. Le mélange sur les sous-réseaux contrôle les interactions A-B et C-D et la forme la plus simple d'interaction est le format de solution régulière telle que :

$${}^{ex}G^\varphi = y_A^1 y_B^1 L_{A,B:*}^0 + y_C^2 y_D^2 L_{*:C,D}^0 \quad (\text{III. 16})$$

où  $L_{A,B:*}^0$  et  $L_{*:C,D}^0$  désigne les paramètres de la solution régulière pour le mélange sur les sous-réseaux, sans tenir compte de l'occupation de site de l'autre sous-réseau. Un modèle sous-régulier peut être introduit pour décrire la dépendance de la composition des paramètres d'interaction, en tenant en compte l'occupation du site de l'autre sous-réseau :

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^\varphi = & y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C}^0 + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D}^0 \\ & + y_A^1 y_C^2 y_D^2 L_{A:C,D}^0 + y_B^1 y_C^2 y_D^2 L_{B:C,D}^0 \end{aligned} \quad (\text{III. 17})$$

Avec le développement polynomial du type Redlich-Kister [8], utilisant des fractions de sites, ces paramètres peuvent être ajoutés tels que :

$$L_{A,B:C}^0 = \sum_\nu L_{A,B:C}^\nu (y_A^1 - y_B^1)^\nu$$

$$L_{A,B:D}^0 = \sum_\nu L_{A,B:D}^\nu (y_A^1 - y_B^1)^\nu$$

$$L_{A:C,D}^0 = \sum_{\nu} L_{A:C,D}^{\nu} (y_C^2 - y_D^2)^{\nu} \quad (\text{III. 18})$$

$$L_{B:C,D}^0 = \sum_{\nu} L_{B:C,D}^{\nu} (y_C^2 - y_D^2)^{\nu}$$

Il est clair que cela peut être étendu à n'importe quel nombre de sous-réseaux et des constituants et l'équation (III.17) peut être généralisée en utilisant la notation de l'équation (III.15).

$${}^{ex}G^{\varphi} = \sum_{I1} P_{I1}(Y) \cdot L_{I1}. \quad (\text{III. 19})$$

$I1$  représente une rangée du premier ordre, où un seul sous-réseau contient deux constituants, mais les sous-réseaux restants sont occupés par un seul constituant. La sommation étant prise sur tous les  $I1$  différents. Le type de rangée qui a été introduit dans l'équation (III.15) peut ensuite être notée  $I0$  et considéré de l'ordre zéro. L'équation (III.19) est générale dans le cas des solutions régulières, mais peut être étendue pour inclure les interactions d'ordre supérieur, comme dans l'équation (III.18), en introduisant les rangées  $Iz$  appropriées, mais avec une restriction supplémentaire que la rangée ne doit pas contenir aucun constituant plus d'une fois dans chaque sous-réseau [7]. De cette façon, l'énergie de Gibbs d'excès peut être écrite comme :

$${}^{ex}G^{\varphi} = \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ}. \quad (\text{III. 20})$$

L'énergie de Gibbs molaire totale de la phase en incluant, l'énergie de référence, l'entropie idéale et les termes d'excès devient :

$${}^oG_{ms}^{\varphi} = \sum_{I0} P_{I0}(Y) \cdot {}^oG_{I0} + RT \sum_{s=1}^q \alpha^s \sum_{i=1}^{e^s} y_i^s \ln(y_i^s) + \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ}. \quad (\text{III. 21})$$

Cette enthalpie libre est liée à l'enthalpie libre molaire atomique  ${}^oG_{ma}^{\varphi}$  par la relation suivante :

$${}^oG_{ma}^{\varphi} = \frac{{}^oG_{ms}^{\varphi}}{\sum_{s=1}^q \alpha^s (1 - y_{Va}^s)} \quad (\text{III. 22})$$

Si la description de la phase  $\varphi$  ne fait pas intervenir de lacunes ( ${}^oG_{ma}^{\varphi} = {}^oG_{ms}^{\varphi}$ ).

- **Notations**

Comme d'habitude, La notation utilisée pour indiquer l'occupation des sous-réseaux est la suivante: les deux points (:) séparent les éléments qui ne sont pas dans le même sous-réseau alors que la virgule (,) sépare deux éléments interagissant sur le même sous-réseau. Par exemple,  $G_{A,B:C}$  désigne l'énergie de Gibbs d'une phase modélisée par deux sous-réseaux, dont les éléments A,B occupent le 1er sous-réseau, alors que C occupe le deuxième. Un "\*" au lieu d'un nom d'élément signifie que le sous-réseau peut être occupé par n'importe quel élément dans le système.

### **III.2.3 Cas particuliers**

#### **III.2.3.1 Cas d'un composé défini**

L'un des cas limites décrit par le modèle en sous-réseaux est celui où chaque sous-réseau est occupé par un seul élément. Ce cas correspond à celui d'un composé stœchiométrique. Les termes  $^{id}G^\varphi$  et  $^{ex}G^\varphi$  sont alors nuls l'énergie de Gibbs molaire totale est égale à l'énergie de Gibbs molaire du composé considéré.

#### **III.2.3.2 Cas d'une solution de substitution**

L'autre cas limite consiste à ne considérer qu'un seul sous-réseau. Il correspond alors aux solutions de substitution. Les fractions de sites du seul sous-réseau sont alors égales aux fractions molaires. Les énergies de Gibbs des end-members sont celles des éléments purs. Les équations obtenues sont identiques aux équations des solutions de substitution.

### III.3 MODÈLES EN DEUX SOUS-RÉSEAUX

Dans cette section, nous considérons les modèles utilisés pour décrire les phases non-stœchiométriques de nos systèmes binaires étudiés dans le chapitre IV.

#### III.3.1 Substitution sur un seul sous-réseau

##### III.3.1.1 Modèle $(A,B)_aB_b$

Nous avons utilisé ce modèle dans la description de la phase non-stœchiométrique (HoTe) du système Ho-Te étudié (chapitre VI).

Le composé  $A_aB_b$  dans lequel A est partiellement substitué par B peut être schématisé de la manière suivante :



La composition globale de cette phase  $\varphi$  est liée aux fractions de site de la manière suivante :

$$x_A^\varphi = \frac{a}{a+b} y_A \quad \text{et} \quad x_B^\varphi = \frac{a}{a+b} y_B + \frac{b}{a+b} \quad (\text{III. 23})$$

Les deux composés stœchiométriques définis par ce modèle sont  $A_aB_b$  et  $B_aB_b$ . Ce dernier correspond à l'élément B pur dans la structure de même symétrie que celle du composé  $A_aB_b$ . Toutefois, le fait d'introduire les mêmes atomes sur tous les sites entraîne une dégénérescence de cette structure ; le composé  $B_aB_b$  correspond à un état de l'élément B pur,  $\beta$ , stable ou métastable.

L'énergie de Gibbs molaire  ${}^oG_{ms}^\varphi$  défini par ce modèle est donnée par :

$${}^oG_{ms}^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (\text{III. 24})$$

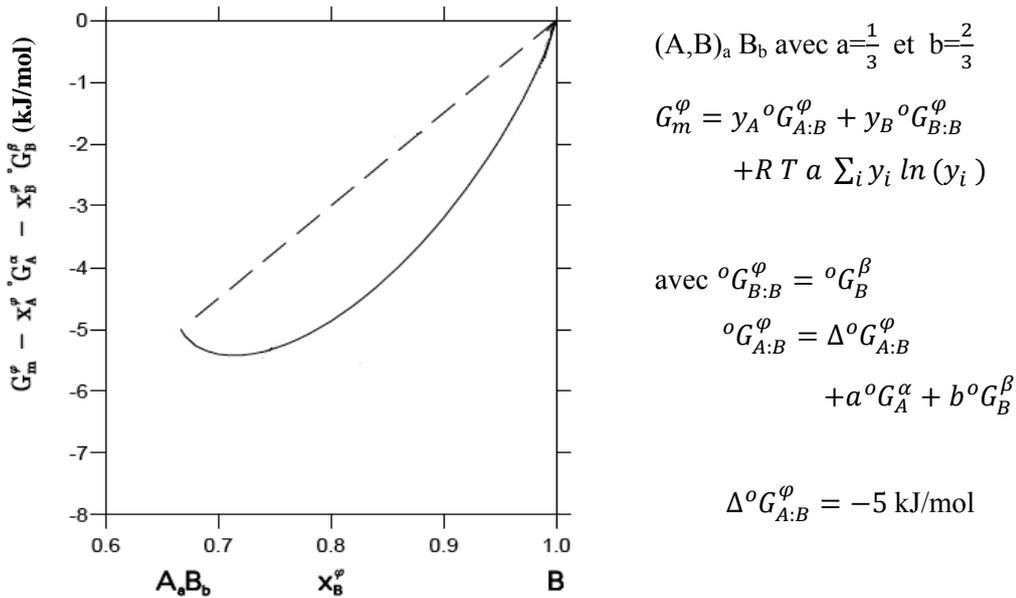
$$\text{avec} \quad {}^{ref}G^\varphi = y'_A {}^oG_{A:B}^\varphi + y'_B {}^oG_{B:B}^\varphi \quad (\text{III. 25})$$

$${}^{id}G^\varphi = RT a' [y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B] \quad (\text{III. 26})$$

$${}^{ex}G^\varphi = y'_A y'_B L_{A,B:B}^\varphi \quad (\text{III. 27})$$

où  $y'_A + y'_B = 1$  et  $y''_B = 1$ .  $a'$  est la fraction de sites sur le sous-réseau 1 et est donné par le nombre de sites dans la maille élémentaire, est égale à  $\frac{a}{a+b}$ .

La figure III.3 représente l'énergie de Gibbs molaire d'un composé ainsi décrit référée aux états  $\alpha$  pour A et  $\beta$  pour B à la température considérée. Dans ce cas le terme d'interaction  $L_{A,B}^\varphi$  est nul. Et la valeur de l'énergie de Gibbs molaire de formation du composé de  $A_aB_b$ ,  $\Delta^\circ G_{A:B}^\varphi = -5 \text{ kJ/mol}$  [9].



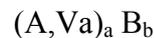
**Figure III.3** Énergie de Gibbs molaire d'un composé décrit par  $(A,B)_{1/3}B_{2/3}$  à  $1000^\circ\text{K}$  [9].

Sur cette figure, les deux composés stœchiométriques (end-members)  $A_aB_b$  et  $B_aB_b$  définissent les bornes du modèle. La surface de référence définie par  ${}^{ref}G^\varphi$  se réduit ici à une simple droite liant  ${}^\circ G_{A:B}^\varphi$  et  ${}^\circ G_{B:B}^\varphi$ , elle est tracée en pointillés. La courbe représente  ${}^{ref}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi$  pour  $\Delta^\circ G_{A:B}^\varphi = -5 \text{ kJ/mol}$ .

### III.3.1.2 Modèle $(A,Va)_a B_b$

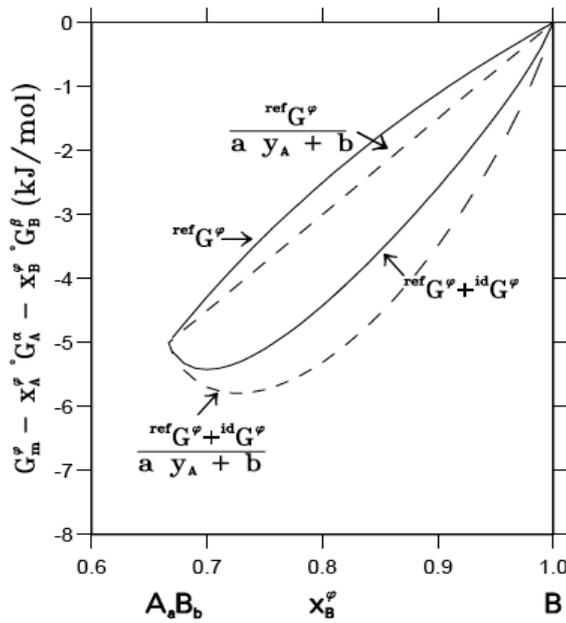
En utilisant ce modèle, nous avons modélisé les phases (HoTe) et (SnTe) dans les systèmes Ho-Te et Sn-Te étudiés (chapitre VI).

Considérons le cas d'une phase où les sites de A ne sont pas entièrement remplis. Ceci peut être décrit par le schéma suivant :



Les composés stœchiométriques définis par ce modèle sont  $A_aB_b$  et  $Va_aB_b$ . Encore une fois, le composé  $Va_aB_b$  correspond à l'élément B pur dans une structure dégénérée  $\beta$ . La composition globale de la phase  $\varphi$  est reliée à l'occupation du premier sous-réseau par les relations suivantes :

$$x_A^\varphi = \frac{a y_A'}{a y_A' + b} \quad \text{et} \quad x_B^\varphi = \frac{b}{a y_A' + b} \quad (\text{III.28})$$



$$(A,Va)_a B_b \text{ avec } a=\frac{1}{3} \text{ et } b=\frac{2}{3}$$

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i y_i {}^oG_{i:B}^\varphi$$

$${}^{id}G^\varphi = RT a \sum_i y_i \ln(y_i)$$

$$\text{avec } {}^oG_{Va:B}^\varphi = {}^oG_B^\beta$$

$${}^oG_{A:B}^\varphi = a {}^oG_A^\alpha + b {}^oG_B^\beta$$

$$-5 \text{ kJ/mol}$$

**Figure III.4** Énergies de Gibbs molaires d'une phases modélisée  $(A,Va)_a B_b$  pour une mole de sites (—), pour une mole d'atomes (---), à 1000°K [9].

La description faisant intervenir des lacunes, l'énergie de Gibbs molaire atomique,  ${}^oG_{ma}^\varphi$ , et l'énergie de Gibbs molaire de site,  ${}^oG_{ms}^\varphi$ , sont différentes. La relation (III.7) devient dans ce cas :

$${}^oG_{ma}^\varphi = \frac{{}^oG_{ms}^\varphi}{a y_A' + b} \quad (\text{III.29})$$

$$\text{avec} \quad {}^oG_{ms}^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (\text{III.30})$$

$$\text{où} \quad {}^{ref}G^\varphi = y_A' {}^oG_{A:B}^\varphi + y_{Va}' {}^oG_{Va:B}^\varphi \quad (\text{III.31})$$

$${}^{id}G^\varphi = RT a' [ y_A' \ln y_A' + y_{Va}' \ln y_{Va}' ] \quad (\text{III.32})$$

$${}^{ex}G^\varphi = y'_A y'_{Va} L_{A,Va:B}^\varphi \quad (\text{III.33})$$

où  $y'_A + y'_{Va} = 1$  et  $y''_B = 1$ .  $a'$  est la fraction de sites correspondant au sous-réseau 1, est égale à  $\frac{a}{a+b}$ .

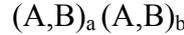
La figure III.4 permet de comparer ces grandeurs pour une énergie de Gibbs d'excès nulle. Elle fait nettement apparaître les différences entre les grandeurs rapportées à une mole de sites et celles rapportées à une mole d'atomes.

### III.3.2 Substitution sur deux sous-réseaux

#### III.3.2.1 Modèle $(A,B)_a(A,B)_b$

Ce modèle a été utilisé pour décrire les phases  $(MgNi_2)$  et  $(Co_2Sc)$  dans les systèmes Mg-Ni et Co-Sc étudiés respectivement dans le chapitre VI.

Pour le cas dans lequel les défauts sont des atomes d'antistructure sur les deux sous-réseaux, c'est-à-dire,



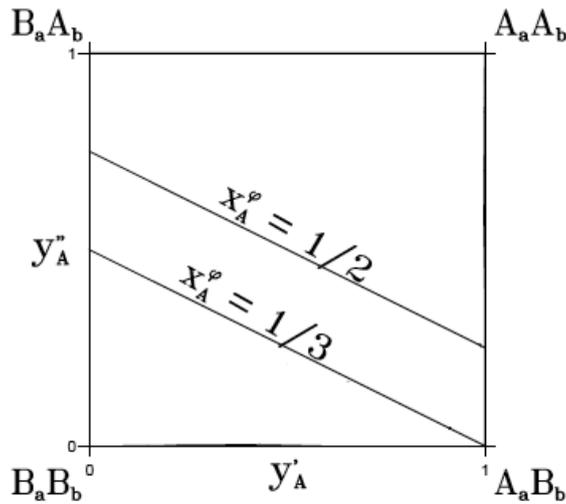
Les composés stœchiométriques définis par le modèle sont alors  $A_aB_b$ ,  $B_aA_b$ ,  $A_aA_b$  et  $B_aB_b$ . Les deux derniers correspondent aux corps purs dans la structure du composé  $A_aB_b$ .  $B_aA_b$  correspond à l'antistructure d' $A_aB_b$ . Chacun de ces composés est reporté sur la figure III.5 pour la répartition de site le définissant.

La composition globale de la phase pourra décrire tout le système binaire A-B. Elle est liée à la répartition sur les sites par les relations suivantes :

$$x_A^\varphi = \frac{ay'_A + by''_A}{a+b} \quad x_B^\varphi = \frac{ay'_B + by''_B}{a+b} \quad (\text{III.34})$$

Une composition globale de la phase pourra donc être obtenue par une infinité de répartition de sites. Les fractions de sites occupées par l'élément A sont liées par la relation suivante :

$$y''_A = \frac{a+b}{b} x_A^\varphi - \frac{a}{b} y'_A \quad (\text{III.35})$$



Les lieux particuliers ci-contre sont représentés pour le cas particulier caractérisé par les valeurs suivantes :

$$a=1 \text{ et } b=2,$$

$$T=1000^\circ\text{K},$$

$${}^oG_{A:A}^\varphi = {}^oG_A^\alpha,$$

$${}^oG_{B:B}^\varphi = {}^oG_B^\beta,$$

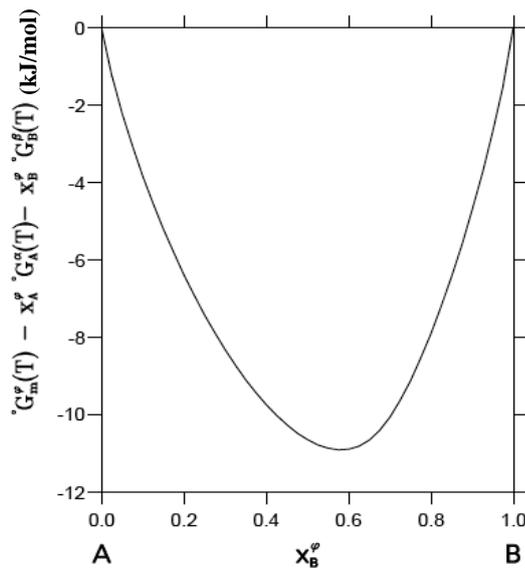
$${}^oG_{A:B}^\varphi = \frac{a}{a+b} {}^oG_A^\alpha + \frac{b}{a+b} {}^oG_B^\beta - 10 \text{ kJ/mol},$$

$${}^oG_{B:A}^\varphi = \frac{a}{a+b} {}^oG_B^\beta + \frac{b}{a+b} {}^oG_A^\alpha + 10 \text{ kJ/mol},$$

**Figure III.5** Ensemble des répartitions de site définies par le modèle  $(A,B)_a (A,B)_b$  [9].

Ainsi, sur la figure III.5, le lieu de compositions constantes  $x_A^\varphi$  est-il représenté par la droite de pente  $-\frac{a}{b}$  passant par  $y_A'' = y_A' = x_A^\varphi$ . Les droites correspondant aux compositions  $x_A^\varphi = \frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{2}$  sont représentées sur la figure III.5 dans le cas  $a=1$  et  $b=2$ .

La figure III .6 représente l'énergie de Gibbs molaire d'un composé décrit par ce modèle dans le cas  $a=1$  et  $b=2$ .



$(A,B)_a (A,B)_b$

$$a=1, b=2$$

$${}^oG_{A:A}^\varphi = {}^oG_A^\alpha \quad {}^oG_{B:B}^\varphi = {}^oG_B^\beta$$

$${}^oG_{A:B}^\varphi = +\frac{a}{a+b} {}^oG_A^\alpha + \frac{b}{a+b} {}^oG_B^\beta$$

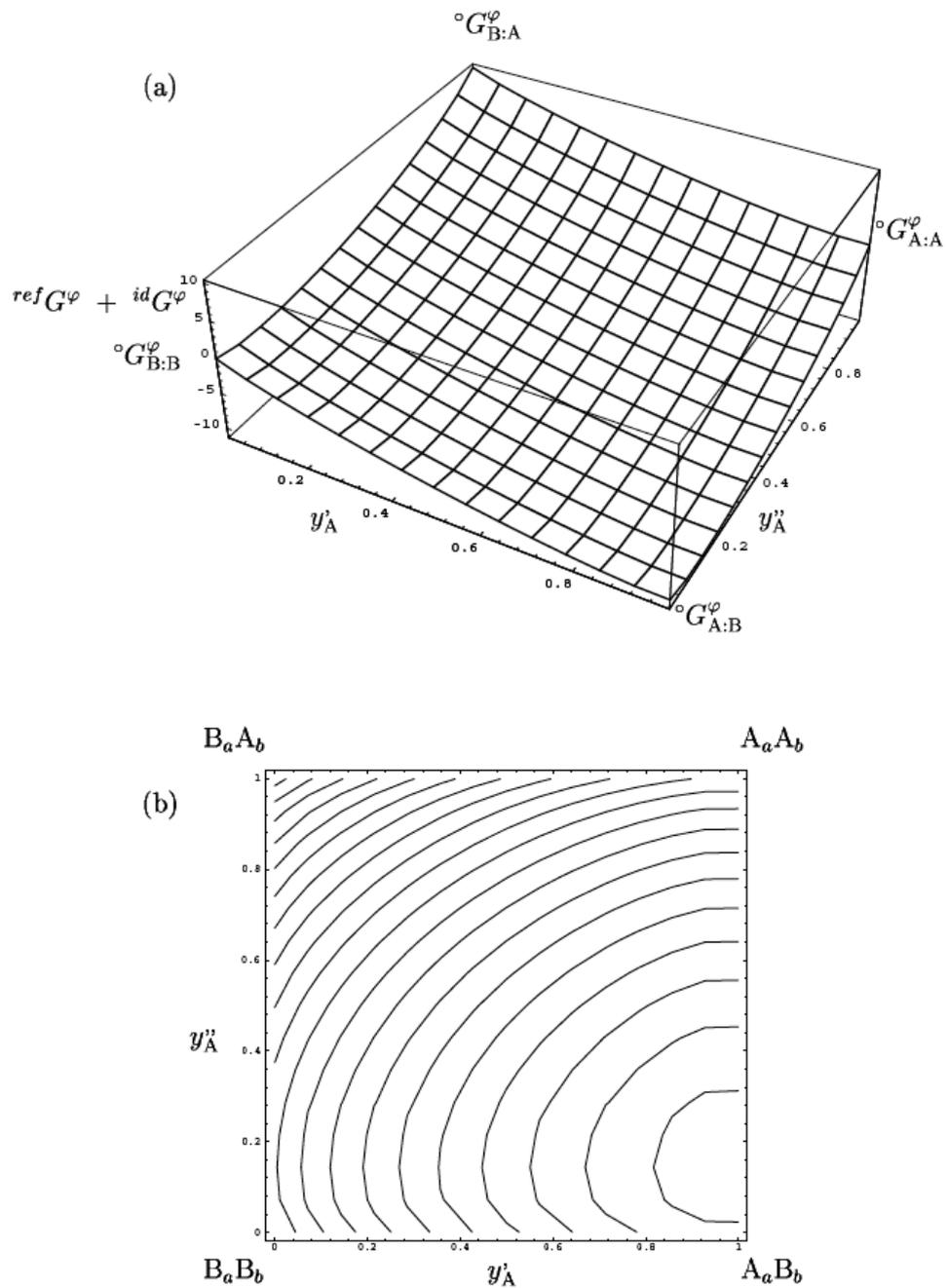
$$-10 \text{ kJ/mol},$$

$${}^oG_{B:A}^\varphi = +\frac{a}{a+b} {}^oG_B^\beta + \frac{b}{a+b} {}^oG_A^\alpha$$

$$+10 \text{ kJ/mol},$$

$$T=1000^\circ\text{K}$$

**Figure III.6** Énergie de Gibbs molaire d'un composé décrit par le modèle  $(A,B)_a (A,B)_b$  en fonction de sa composition globale [9].



**Figure III.7** Énergie de Gibbs molaire  $ref G^\varphi + id G^\varphi$ , en kJ/mol, à 1000°K, en fonction de la répartition sur les sous-réseaux pour  $(A,B)_a (A,B)_b$  avec  $a=1, b=2$

$${}^\circ G_{A:A}^\varphi = 0, \quad {}^\circ G_{B:B}^\varphi = 0, \quad {}^\circ G_{A:B}^\varphi = -10 \text{ et } {}^\circ G_{B:A}^\varphi = 10 \text{ kJ/mol}$$

(a) : représentation tridimensionnelle. (b) : projection des contours iso-énergie de Gibbs [9].

La figure III.7 représente la nappe d'énergie de Gibbs molaire en fonction de  $y'_A$  et  $y''_A$  pour des valeurs particulières de l'énergie de Gibbs molaire des composés stœchiométriques définis par le modèle lorsque les termes d'interactions sont nuls. Pour chaque composition, cette nappe présente un minimum. Le lieu de ce minima est reporté sur la figure III.5 dans le plan des répartitions de sites.

L'expression de l'énergie de Gibbs s'écrit par l'équation (III.8) avec :

$${}^{ref}G^\varphi = y'_A y''_A {}^oG_{A:A} + y'_A y''_B {}^oG_{A:B} + y'_B y''_A {}^oG_{B:A} + y'_B y''_B {}^oG_{B:B} \quad (III.36)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT [a'(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + a''(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)] \quad (III.37)$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^\varphi = & y'_A y'_B y''_A \sum_{\nu} L_{A,B:A}^{\nu} (y'_A - y'_B)^{\nu} + y'_A y'_B y''_B \sum_{\nu} L_{A,B:B}^{\nu} (y'_A - y'_B)^{\nu} \\ & + y''_A y''_B y'_A \sum_{\nu} L_{A:A,B}^{\nu} (y''_A - y''_B)^{\nu} + y''_A y''_B y'_B \sum_{\nu} L_{B:A,B}^{\nu} (y''_A - y''_B)^{\nu} \\ & + y'_A y'_B y''_A y''_B L_{A,B:A,B}^{\varphi} \end{aligned} \quad (III.38)$$

où  $y'_A + y'_B = 1$  et  $y''_A + y''_B = 1$ .  $a'$  et  $a''$  sont les fractions de sites sur les sous-réseaux 1 et 2 et sont égales à  $\frac{a}{a+b}$  et  $\frac{b}{a+b}$  respectivement. Le paramètre  ${}^oG_{A,B}$  est l'énergie de Gibbs de formation du composé idéal  $A_a B_b$ ;  ${}^oG_{A,A}$  est l'énergie Gibbs de formation de A pur avec la même structure d' $A_a B_b$ , c'est-à-dire, tous les sites B remplis d'atomes d'antistructure. Le paramètre  ${}^oG_{B,B}$  est l'équivalent pour B pur et le paramètre  ${}^oG_{B,A}$  est l'énergie de Gibbs de formation du composé constitué entièrement de défauts.  $L_{A,B:A,B}^{\varphi}$  est le paramètre réciproque qui correspond à l'interaction simultanée de A et B sur le premier et le second sous-réseaux.

### III.3.2.2 Modèle de Wagner-Schottky

Le modèle de Wagner-Schottky [10] a été utilisé pour décrire de nombreux composés binaires présentant différents types de défauts tels que les lacunes, les atomes d'antistructure, les atomes en position interstitielle. L'hypothèse de ce modèle est que les différents défauts de la structure sont en faible concentration et n'entrent donc pas en interaction entre eux. Wagner et Schottky [10] considère que les espèces se mélangent d'une façon aléatoire, donc l'entropie de configuration résultant est identique à celle définie par le modèle en sous-réseaux.

D'autre part, l'énergie de Gibbs molaire (par site) de la structure est définie comme la somme de l'énergie de Gibbs molaire du composé idéal,  ${}^oG_{A_aB_b}$ , et des énergies de Gibbs molaire de formation des défauts ponctuels pondérées par le nombre de moles de défauts présents dans une mole de sites. Ainsi, si l'on considère un composé  $A_aB_b$  présentant comme défaut la présence de  $A'$  sur le site de  $A$  et de  $B'$  sur le site de  $B$ , l'énergie de Gibbs d'une mole de sites de ce composé est exprimée de la manière suivante par Wagner :

$$G_{ms} = {}^oG_{A_aB_b} + \frac{n_{A'}}{n} \Delta^o G_{A':B} + \frac{n_{B'}}{n} \Delta^o G_{A:B'} \quad (\text{IV. 39})$$

où  $n_{A'}$  est le nombre de  $A'$  sur le site de  $A$ ,  $n_{B'}$  est le nombre de  $B'$  sur le site de  $B$ ,  $n$  est le nombre total de sites considérés,  $\Delta^o G_{A':B}$  l'énergie de Gibbs nécessaire pour substituer une mole de  $A'$  à une mole de  $A$  et  $\Delta^o G_{A:B'}$  l'énergie de Gibbs nécessaire pour substituer une mole de  $B'$  à une mole de  $B$ .

Un tel composé peut être décrit dans le modèle en sous-réseaux de la manière suivante :  $(A,A')_a (B,B')_b$ . Avec la notation introduite pour le modèle en sous-réseaux, les nombres de moles de défauts introduits par Wagner s'expriment simplement par :

$$n_{A'} = y'_{A'} \frac{a}{a+b} n \quad \text{et} \quad n_{B'} = y''_{B'} \frac{b}{a+b} n.$$

En identifiant l'énergie de Gibbs molaire de référence définie par le modèle en sous-réseaux et celle définie par Wagner on aboutit aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} {}^oG_{A:B} &= {}^oG_{A_aB_b} \\ {}^oG_{A:B'} &= {}^oG_{A_aB_b} + \frac{b}{a+b} \Delta^o G_{A:B'} \\ {}^oG_{A':B} &= {}^oG_{A_aB_b} + \frac{a}{a+b} \Delta^o G_{A':B} \\ {}^oG_{A':B'} &= {}^oG_{A_aB_b} + \frac{b}{a+b} \Delta^o G_{A:B'} + \frac{a}{a+b} \Delta^o G_{A':B} \\ &= {}^oG_{A:B'} + {}^oG_{A':B} - {}^oG_{A:B} \end{aligned} \quad (\text{IV. 40})$$

Ainsi les énergies de Gibbs de formation des défauts ponctuels introduits par Wagner et Schottky [10] peuvent-elles être liées à l'énergie de Gibbs des composés stœchiométriques définis dans le modèle en sous-réseaux.

### III.4 APPLICATIONS DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX

Ce modèle est tout à fait réussi en tant que modèle de solution thermodynamique générale parce qu'il est flexible et peut être spécifiquement appliquée pour une variété de types de phases différents (ex. phases interstitielles, phases intermétalliques, structure cristalline ordonnée complexe comme les phases  $\sigma$  et  $\mu$ ) ou utilisée pour décrire les relations ordre-désordre. Sous une forme simplifiée, ce modèle peut aussi décrire les composés stœchiométriques, où chaque sous-réseau est occupé par un seul type d'atomes, et les phases en solutions substitutionnelles qui ne contiennent qu'un seul sous-réseau.

#### III.4.1 Phases interstitielles

L'énergie de Gibbs des phases interstitielles est très importante dans les aciers et les alliages ferreux, où les éléments tels que  $C$ ,  $N$ ,  $S$ , ou  $B$  occupent les sites interstitiels des solutions solides. Dans le chapitre II nous avons discuté l'entropie idéale de mélange dans une solution d'insertion. En fait, elle peut être considérée comme un cas particulier d'une solution composé de deux sous-réseaux, l'un occupé par des éléments de substitution et l'autre occupés par les éléments interstitiels ainsi que les sites vacants. Les sites vacants sont considérés comme des constituants sur leur réseau [7].

Dans ce cas, la notion de fraction de sites pourrait être généralisée pour inclure les sites vacants, de sorte que l'équation (III.3) devient :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{Va}^s + \sum_i n_i^s} \quad (\text{III. 41})$$

et  $n_{Va}^s$  est le nombre de sites vacants au sous-réseau  $s$ . La sommation est faite sur toutes les espèces non-vacance au sein du sous-réseau  $s$ . Considérons une solution interstitielle solide avec le sous-réseau interstitiel contenant seulement du carbone et les lacunes. Par exemple, la fraction de site des atomes de carbone peut être exprimée comme suit :

$$y_c = \frac{n_c}{n_{Va} + n_c} \quad (\text{III. 42})$$

et la fraction de sites vacants s'écrit :

$$y_{Va} = \frac{n_{Va}}{n_{Va} + n_c} \quad (\text{III. 43})$$

et  $y_c + y_{Va} = 1$  sur le sous-réseau interstitiel.

Lorsque l'équation (III.7) de la fraction molaire  $x_i^\varphi$  est appliquée dans le cas des solutions interstitielles, le rapport entre le nombre de sites interstitiels  $N^i$  et le nombre de sites substitutionnels  $N^s$  est nécessaire de le considérer pour différentes matrices. Pour les alliages les plus intéressants, les matrices sont de cubiques à faces centrées (cfc), cubique centré (bcc) et hexagonal compact (hcp). Les valeurs correspondantes de ce rapport sont :

$$(N^i / N^s)_{fcc} = 1$$

$$(N^i / N^s)_{bcc} = 3$$

$$(N^i / N^s)_{hcp} = \frac{1}{2}$$

Pour le sous-réseau interstitiel, la relation entre la fraction molaire et la fraction de site basée sur la valeur de  $\frac{N^i}{N^s} = r$  est exprimé comme suit :

$$y_i = \frac{x_i}{r(1 - x_i)} \quad (\text{III. 44})$$

$$x_i = \frac{ry_i}{1 + ry_i} \quad (\text{III. 45})$$

$y_i$  et  $x_i$  représentent respectivement la fraction de sites et la fraction molaire des éléments interstitiels, comme le carbone. L'élément  $i$  ne comprend pas les lacunes car  $x_i$  est seulement référée aux éléments en excluant par convention sites vacants.

Pour le sous-réseau substitutionnel, la relation entre la fraction molaire et la fraction de sites basée sur la valeur de  $\frac{N^i}{N^s} = r$  est exprimé comme suit :

$$y_j = \frac{x_j}{(1 - x_i)} \quad (\text{III. 46})$$

$$x_j = \frac{y_j}{1 + ry_i} \quad (\text{III. 47})$$

$y_i$  et  $x_i$  aussi représentent respectivement la fraction de site et la fraction molaire des éléments interstitiels. Et  $y_j$  et  $x_j$  représentent respectivement fraction de site et la fraction molaire des éléments substitutionnels tels que le fer, le chrome ou le nickel.

L'un ou l'autre  $N^i$  ou  $N^s$  peut arbitrairement être mis égal à un. Les deux protocoles sont trouvés dans la littérature CALPHAD. Pour une mole de sites dans le sous-réseau de substitution nous pouvons utiliser la convention de  $N^s$  égal à un [11].

### III.4.1.1 Entropie idéale de mélange

Dans les solutions solides d'insertion, l'entropie idéale de mélange provient des deux sous-réseaux. Sur le sous-réseau de substitution, l'entropie dépend du mélange entre les atomes de métal. Par conséquent, l'entropie idéale de mélange du sous-réseau de substitution peut être exprimée comme suit :

$${}^{id}G^m(\text{substitutionnelle}) = -T^{id}S^m = RT \sum_i y_i \ln y_i \quad (\text{III. 48})$$

où  $y_i$  ici est la fraction de sites d'atomes de métal sur le sous-réseau de substitution. Sur le sous-réseau d'insertion, l'entropie vient d'atomes de carbone ou d'azote ... et les sites vacants, ce qui pourrait être exprimée comme suit :

$${}^{id}G^m(\text{interstitielle}) = -T^{id}S^m = rRT(y_c \ln y_c + y_{Va} \ln y_{Va}) \quad (\text{III. 49})$$

Par conséquent, d'après l'équation (III.13), l'entropie de mélange idéale (l'énergie de Gibbs idéale) d'une solution solide d'insertion peut être exprimée comme :

$$\begin{aligned} {}^{id}G^m &= {}^{id}G^m(\text{substitutionnelle}) + {}^{id}G^m(\text{interstitielle}) \\ &= -T^{id}S^m \\ &= RT \sum_i y_i \ln y_i + rRT(y_c \ln y_c + y_{Va} \ln y_{Va}) \end{aligned} \quad (\text{III. 50})$$

### III.4.1.2 Énergie de Gibbs des états de référence

L'expression de l'énergie de Gibbs des états de référence peut être montrée d'être équivalente à un mélange mécanique des end-members en prenant le modèle  $(\text{Fe, Cr})_1(\text{C, Va})_1$  de l'acier c.f.c. comme un exemple. Supposons que la composition de cet acier est  $x_{Fe} = 0.6$   $x_{Cr} = 0.3$   $x_C = 0.1$ . Selon l'équation (III.44) et (III.46), les fractions de sites de tous les constituants sont  $y_{Fe} = 2/3$   $y_{Cr} = 1/3$   $y_C = 1/9$   $y_{Va} = 8/9$ . L'énergie de Gibbs des états de référence de ce modèle peut être exprimée comme un mélange mécanique des end-members FeC, CrC, FeVa pur et CrVa pur comme suit :

$$\begin{aligned}
G_m^{ref} &= y_{Fe}y_{Va} {}^oG_{Fe:Va} + y_{Fe}y_C {}^oG_{Fe:C} + y_{Cr}y_{Va} {}^oG_{Cr:Va} + y_{Cr}y_C {}^oG_{Cr:C} \\
&= \frac{16}{27} {}^oG_{Fe:Va} + \frac{2}{27} {}^oG_{Fe:C} + \frac{8}{27} {}^oG_{Cr:Va} + \frac{1}{27} {}^oG_{Cr:C}
\end{aligned} \tag{III. 51}$$

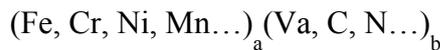
### III.4.1.3 Énergie de Gibbs d'excès

En considérant le même modèle précédent (Fe, Cr)<sub>1</sub> (C, Va)<sub>1</sub> pour la phase c.f.c., l'énergie de Gibbs d'excès a la forme :

$$\begin{aligned}
{}^{ex}G_m &= +y_{Cr}^1 y_{Fe}^1 y_{Va}^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr,Fe:Va} (y_{Cr}^1 - y_{Fe}^1)^{\nu}) \\
&\quad + y_{Cr}^1 y_{Fe}^1 y_C^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr,Fe:C} (y_{Cr}^1 - y_{Fe}^1)^{\nu}) \\
&\quad + y_{Cr}^1 y_{Fe}^2 y_{Va}^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr:c,Va} (y_C^2 - y_{Va}^2)^{\nu}) \\
&\quad + y_{Fe}^1 y_C^2 y_{Va}^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr:c,Va} (y_C^2 - y_{Va}^2)^{\nu})
\end{aligned} \tag{III. 52}$$

### III.4.1.4 Énergie de Gibbs totale

Dans les solutions solides d'insertion, tels que les aciers ou les superalliages à base de nickel, les éléments métalliques occupent le sous-réseau de substitution et le sous-réseau interstitiel est occupé par le carbone, l'azote et les sites vacants. Le formalisme des sous-réseaux appliqué aux solutions solides d'insertion pourrait être généralisé [11] :



Afin de montrer l'énergie de Gibbs de solutions solides d'insertion, on considère le modèle simple (Fe,Cr)<sub>1</sub>(C,Va)<sub>1</sub>. L'énergie de Gibbs de cette phase pourrait être exprimée comme suit :

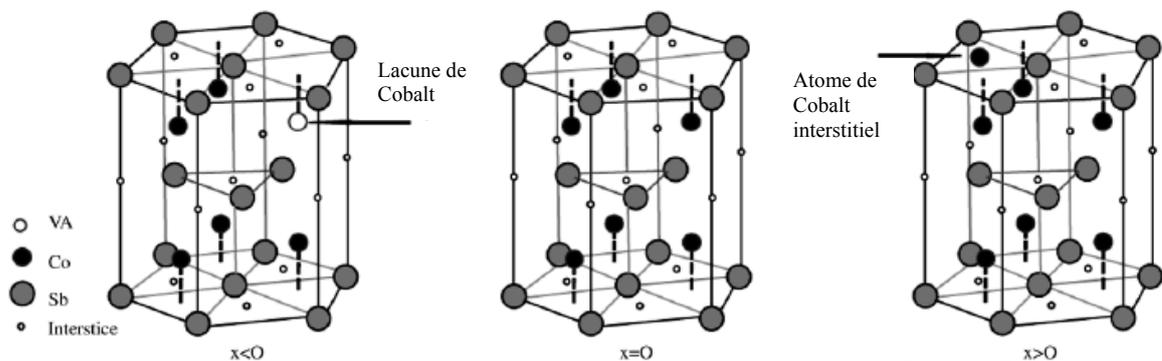
$$\begin{aligned}
{}^oG_{ms} &= y_{Fe}^1 y_{Va}^2 {}^oG_{Fe:Va} + y_{Cr}^1 y_{Va}^2 {}^oG_{Cr:Va} + y_{Fe}^1 y_C^2 {}^oG_{Fe:C} + y_{Cr}^1 y_C^2 {}^oG_{Cr:C} \\
&\quad + RT[1 \cdot (y_{Fe}^1 \ln y_{Fe}^1 + y_{Cr}^1 \ln y_{Cr}^1) + 1 \cdot (y_C^2 \ln y_C^2 + y_{Va}^2 \ln y_{Va}^2)] \\
&\quad + y_{Cr}^1 y_{Fe}^1 y_{Va}^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr,Fe:Va} (y_{Cr}^1 - y_{Fe}^1)^{\nu}) \\
&\quad + y_{Cr}^1 y_{Fe}^1 y_C^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr,Fe:C} (y_{Cr}^1 - y_{Fe}^1)^{\nu}) \\
&\quad + y_{Cr}^1 y_{Fe}^2 y_{Va}^2 (\sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Cr:c,Va} (y_C^2 - y_{Va}^2)^{\nu})
\end{aligned} \tag{III. 53}$$

$$+y_{Fe}^1 y_C^2 y_{Va}^2 (\sum_v {}^v L_{Cr:c,Va} (y_C^2 - y_{Va}^2)^v)$$

Puisque la phase c.f.c. a le même nombre de sites de substitution et de sites interstitiels, le rapport  $r$  est 1. Quand  $y_C^2 = 0$ , le modèle réduit à un modèle de solution régulière pour le mélange simple de substitution de Cr et Fe, qui est un système binaire. Donc, ce modèle pourrait être utilisé pour analyser les propriétés thermodynamiques pour les deux systèmes binaires métalliques et solutions solides interstitielles sans changer les paramètres dans le modèle.

### III.4.1.5 Phases présentant des défauts interstitiels

Si les défauts interstitiels sont importants, il faut dans le formalisme des sous-réseaux ajouter un sous-réseau pour ceux-ci et spécifier combien de sites sont là dans ce sous-réseau interstitiel et que le constituant normal sur le sous-réseau interstitiel est le site vacant. On peut prendre comme un exemple la phase (CoSb) dans le système de Co-Sb. Elle présente un domaine d'homogénéité considérable au niveau des deux côtés de la stœchiométrie. La déviation à la stœchiométrie du côté riche de Sb est réalisée par la présence de lacunes à la place des atomes de Co, alors que pour le côté riche en Co elle est effectuée par la présence des atomes de Co en positions interstitielles, comme il est montré dans la figure III.8. Zhang et al [12] ont proposé un modèle à trois sous-réseaux  $Sb_{1/3}(Co,Va)_{1/3}(Va,Co)_{1/3}$  pour décrire cette phase, où le troisième sous-réseau est considéré comme un sous-réseau interstitiel.



**Figure III.8** Illustration des sites des sous-réseaux de cobalt dans la phase (CoSb) [12].

### III.4.2 Composés intermétalliques complexes

Dans de nombreux systèmes binaires, les composés intermétalliques peuvent présenter une solubilité considérable et ils peuvent y avoir plus de deux sous-réseaux cristallographiques à considérer, c'est le cas des composés  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $\chi$  et les phases de laves ( $\lambda$ ). Villars et al. [13] ont déclaré 110 phases intermétalliques avec la structure  $\sigma$ , 42 avec la structure  $\mu$ , 580 avec la structure  $\text{MgZn}_2$  ( $\lambda_1$ ), 806 avec la structure  $\text{MgCu}_2$  ( $\lambda_2$ ), 42 avec la structure  $\text{MgNi}_2$  ( $\lambda_3$ ) et 72 avec la structure  $\chi$ . Dans de telles circonstances, le modèle de sous-réseaux doit, autant que possible, suivre la structure interne du composé lui-même.

Si une description thermodynamique complète a été utilisée pour une phase binaire qui a permis à chaque sous-réseau d'être occupée par les deux types d'atomes, donc le nombre des différents end-membres qui doivent être décrit serait  $2^n$ , où  $n$  est le nombre de sous-réseaux. En outre, le nombre de coefficients d'interaction indépendants nécessaires serait trop important, ce qui exige une grande quantité de données expérimentales. Par ailleurs, ferait un calcul CALPHAD dans un système multiconstituants presque impossible. Par conséquent, une approche alternative est utilisée lorsque les sous-réseaux différents, mais semblables ont été combinés en un seul. Dans ce qui suit, il sera montré comment cette approche peut être appliquée en tenant compte des observations expérimentales telles que les *occupations de sites préférentiels*, le *nombre de coordination* et / ou la *symétrie ponctuelle* comme critères pour la combinaison de différentes -mais similaires- sites cristallographiques dans un sous-réseau [14].

Dans la section suivante, une modélisation en sous-réseaux est appliquée pour la phase  $\mu$  comme un exemple.

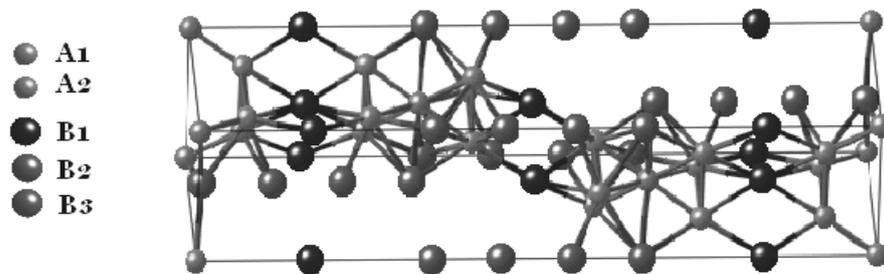
#### III.4.2.1 Modélisation de la phase $\mu$

Dans la maille unitaire de la phase  $\mu$  (figure III.9), les atomes sont répartis entre les cinq sous-réseaux cristallographiquement distincts avec le rapport 1:2:2:2:6 et nombre de coordination 12, 15, 16, 14, 12, respectivement (tableau III.1). Les petits atomes B ont tendance à occuper des sites avec le CN bas (12), tandis que les plus grands atomes A ont tendance à remplir les sites avec les plus haut CN (14, 15, et 16). La description idéale de la phase  $\mu$  doit tenir compte cinq sous-réseaux, sous une forme générale :



Toutefois, comme indiqué ci-dessus, une telle description devrait tenir compte 32 end-members, qui rend évident qu'une simplification de la description de la phase  $\sigma$  est nécessaire.

La forme idéale généralement représenté par la formule  $A_6B_7$ , donnant une fraction atomique idéale  $x_B$  égale à 0,538. Cependant, les phases  $\mu$  formés par les éléments B ; Fe, Co, et Ni avec les éléments A ; Nb, Ta, Mo et W (tableau III.2) montrent des domaines d'homogénéité larges, qui peuvent être décrits approximativement par les limites  $0,44 \leq x_B \leq 0,61$ . Par conséquent, le modèle proposée devrait au moins être applicable dans ce domaine de composition, aussi bien que les occupations de sites déterminées pour certaines phases  $\mu$ , binaires (tableau III.2) et ternaire (tableau III.3).



**Figure III.9** La maille élémentaire de la phase  $\mu$ .

(<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice>).

**Tableau III.1** Données cristallographiques et occupation de sites de la phase  $\mu$  [15].

<b>Prototype</b>	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>				
<b>Groupe d'espace</b> <b>Symbole de Pearson</b>	R $\bar{3}m$ <i>hR13</i>				
<b>Position de Wyckoff</b>	1( <i>a</i> )	2( <i>c</i> )	2( <i>c</i> )	2( <i>c</i> )	6( <i>h</i> )
<b>Symétrie ponctuelle</b>	$\bar{3}m$	3m	3m	3m	m
<b>Nombre de coordination</b>	12	15	16	14	12
<b>Occupation de site</b>	Fe	W	W	W	Fe

**Tableau III.2** Occupation de sites de la phase binaire  $\mu$  [14].

Système A-B	$x_B$	$r_A/r_B$	Occupation de sites de B					Domaine d'homogénéité [16]	Réf.
			1a	2c <sub>1</sub>	2c <sub>2</sub>	2c <sub>3</sub>	6h		
<b>Mo<sub>6</sub>Co<sub>7</sub></b>	0.538	1.11	100	0	0	100	0	0.508-0.588	[13]
<b>Nb<sub>6</sub>Co<sub>7</sub></b>	0.546	1.17	100	0	0	100	38.8	0.473-0.495	[13]
<b>Ta<sub>6</sub>Co<sub>7</sub></b>	0.5	1.16	50	0	0	100	61.2	0.44-0.56	[13]
<b>W<sub>6</sub>Co<sub>7</sub></b>	0.538	1.12	100	0	0	100	20	0.515-0.569	[13]
<b>Nb<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub></b>	0.5	1.16	50	0	0	100	28.1	0.51-0.53	[13]
	0.523		66.7	0	0	100	26.2		[13]
<b>W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub></b>	0.538	1.11	100	0	0	100	25	0.560-0.595	[13]
<b>Ta<sub>6</sub>Ni<sub>7</sub></b>	0.5	1.15	50	0	0	100	25	0.46-0.50	[13]

**Tableau III.3** Occupation de sites de la phase ternaire  $\mu$  [14].

Système A-t-B	$x_t$	$x_B$	$r_A/r_B$	$r_t/r_B$	$r_A/r_t$	Occupation de sites de B et t										Réf.
						1a		2c <sub>1</sub>		2c <sub>2</sub>		2c <sub>3</sub>		6h		
						t	B	t	B	t	B	t	B	t	B	
<b>Re<sub>6</sub>SiCo<sub>6</sub></b>	0.10	0.45	1.09	1.06	1.02	18.6	81.4	0	0	0	0	0	0	18.6	81.4	[13]
<b>Re<sub>6</sub>SiFe<sub>6</sub></b>	0.08	0.47	1.08	1.06	1.02	14.3	85.7	0	0	0	0	0	0	14.3	85.7	[13]
<b>Mo<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Ni<sub>5</sub></b>	0.13	0.40	1.13	1.08	1.04	25	75	0	0	0	0	0	0	25	75	[13]

Afin de modéliser le domaine d'homogénéité de la phase  $\mu$ , il est nécessaire de permettre le mélange des espèces dans un ou plusieurs sous-réseaux. Pour les phases à intervalles d'homogénéité relativement étroits, le mélange peut être attribué à la présence de défauts de structure, tels que les lacunes et les atomes d'antistruure dans certains sites du réseau. Dans une structure d'empilement compact, il est plus probable que les défauts de structure sont des atomes d'antistruure plutôt que des lacunes [17].

Les occupations de sites inscrites dans les tableaux III.1 et III.2 indiquent que dans les phases  $\mu$  non-stœchiométriques les atomes A ont tendance à occuper le sous-réseau l(a) avec le CN = 12. Afin de permettre un domaine d'homogénéité avec  $x_B < 0,462$  les atomes A

doivent également être autorisés à occuper les sites 6(h). Ceci suggère qu'une comptabilité de modèle pour les données cristallographiques disponibles devrait être fondée sur le schéma général :



Pour réduire le nombre de sous-réseaux une simplification supplémentaire peut être introduite, en combinant les sous-réseaux avec CN = 12 en un seul, et faire de même avec ceux avec CN = 14, 15 et 16. Ces simplifications donnent le schéma :



que nous appellerons dans la suite le modèle 1. Divers aspects de modèle vont maintenant être discutés. En premier lieu, le domaine d'homogénéité couvert par le modèle a des limites  $0 \leq x_B \leq 0,538$ , c'est-à-dire, il représente les écarts observés (Tableau III.2) de la composition idéale  $A_6B_7$  vers le côté riche en A. Deuxièmement, le modèle 1, qui est basée uniquement sur les occupations de sites expérimentales, ne parvient pas à atteindre la teneur en B la plus élevée observée dans les phases binaires,  $x_B = 0,61$ .

Dans l'un des approches possibles les atomes B sont autorisés à entrer que dans le sous-réseau 2 (c) avec le nombre de coordination plus bas, c'est à dire celui avec le CN = 14 qui aboutit au schéma :



Comme précédemment, ce modèle peut être simplifié en combinant les deux sous-réseaux avec CN = 12 en un seul, et faire de même avec ceux avec le CN = 15 et CN = 16. Ces simplifications conduisent à la formule :



que nous désignerons sous le modèle 2. Le domaine d'homogénéité de modèle 2 est décrit par  $0 \leq x_B \leq 0,692$ , ce qui représente évidemment toutes les données binaires dans le tableau (III.2).

L'énergie de Gibbs de cette phase -décrite par le modèle 2- est donnée par la formule suivante :

$$\begin{aligned}
{}^oG_m^\sigma &= {}^oG_{A:A:A}^\sigma + {}^oG_{A:A:B}^\sigma + {}^oG_{B:A:A}^\sigma + {}^oG_{B:A:B}^\sigma \\
&+ RT[7(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + 2(y_A^3 \ln y_A^3 + y_B^3 \ln y_B^3)] \\
&+ y_A^1 y_B^1 y_A^2 y_A^3 \left( \sum_\nu L_{A,B:A:B}^\nu (y_A^1 - y_B^1)^\nu \right) + y_A^1 y_B^1 y_A^2 y_B^3 \left( \sum_\nu L_{A,B:A:B}^\nu (y_A^1 - y_B^1)^\nu \right) \\
&+ y_A^1 y_A^2 y_A^3 y_B^3 \left( \sum_\nu L_{A,B:A:B}^\nu (y_A^3 - y_B^3)^\nu \right) + y_B^1 y_A^2 y_A^3 y_B^3 \left( \sum_\nu L_{A,B:A:B}^\nu (y_A^3 - y_B^3)^\nu \right) \quad (\text{III. 54})
\end{aligned}$$

La possibilité d'utiliser des calculs ab-initio pour obtenir les énergies de formation des end-members métastables dans les phases intermétalliques est rapidement devenue une source importante d'information. Puisque le formalisme des sous-réseaux peut utiliser les énergies calculées pour les end-members directement, la combinaison des méthodes de sous-réseaux et ab-initio semble une étape importante pour le développement de nouveaux matériaux [18].

La disponibilité de techniques expérimentales améliorées telles que l'affinement de Rietveld [19] signifie également que des informations supplémentaires sur les occupations des sites et des fractions de défauts sont devenues disponibles à utiliser dans la modélisation des phases.

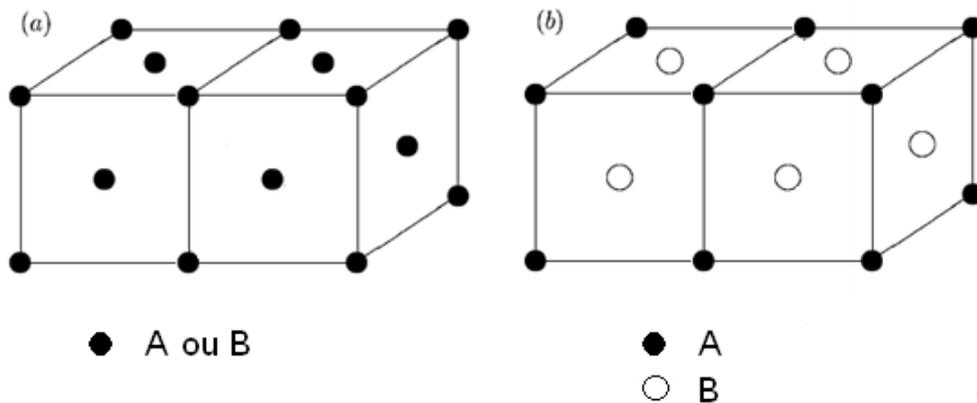
### III.4.3 Transformations ordre-désordre

La différence entre les phases intermédiaires ordonnées et désordonnées a été définie dans la section I.3.4. Il se trouve que certains alliages sont observés sous les deux formes : ordonnée à basse température, désordonnée à haute température. On observe donc une transformation ordre-désordre lors du chauffage. Cette transformation a lieu à une température définie : la *température d'ordre*  $T_c$ . La forme ordonnée de basse température est appelée *surstructure*. Sa symétrie cristalline est moindre que celle de la forme désordonnée (on dit que son groupe d'espace est un sous-groupe de celui de la forme désordonnée).

Si le désordre s'installe progressivement sur la phase ordonnée jusqu'à l'obtention de la phase désordonnée la frontière de séparation des deux phases sera constituée d'une ligne unique appelée ligne critique. C'est le cas par exemple des transitions  $\alpha' / \alpha$  dans les alliages

Al-Fe ou Fe-Si et  $\beta' / \beta$  dans les laitons Cu-Zn. La transition sur la ligne critique se fait alors sans enthalpie latente de transition ni variation de volume, elle est appelée transition thermodynamique du second ordre. L'étude détaillée de ces transitions critiques sort du cadre de notre étude du point de vue diagrammatique, leur particularité est l'existence de la ligne critique à la place du fuseau de lignes conjuguées. Pour d'autres structures ordonnées, la transition ordre-désordre s'accompagne d'une enthalpie latente de transformation elle est alors du premier ordre thermodynamique.

Prenant comme exemple la transition ordre-désordre de la structure c.f.c. La structure cubique à faces centrées  $L1_2$  peut être décrite par une mise en ordre sur les différents sites de la structure cubique à faces centrées A1. La figure III.10 représente schématiquement les structures A1 et  $L1_2$ . Dans la structure A1 désordonnée, tous les sites sont équivalents. Dans la structure  $L1_2$ , la répartition des éléments sur les sites aux sommets de la maille est différente de celle aux centres des faces [9].



**Figure III.10** Représentation schématique des structures des phases A1 et  $L1_2$ . (a) Tous les sites sont équivalents. (b) Les sites aux sommets de la maille sont majoritairement occupés par les atomes A, ceux au centre des faces par B.

Le formalisme des sous-réseaux a également été appliqué pour décrire les transformations ordre-désordre. Il a été démontré par Sundman [20] et plus tard par Ansara et al. [21] que pour le traitement de transformations ordre-désordre, les coefficients dans  $^{ex}G$  ne sont pas indépendants les uns des autres.

Une des premières phases à être considérées était le composé ordonné  $A_3B$ . Nous nous plaçons dans ce cas où une structure ordonnée notée *ord* de la phase désordonnée *des* est décrite par  $(A,B)_3(A,B)$  où les éléments A et B identiques occupent les deux sous-réseaux. Nous avons déjà exprimé l'énergie de Gibbs d'une phase ainsi décrite par le modèle en sous-réseaux  $(A,B)_a(A,B)_b$  dans la section III.4.2. Rappelons simplement :

$$G_m^{ord} = ref G^{ord} + id G^{ord} + ex G^{ord} \quad (III. 55)$$

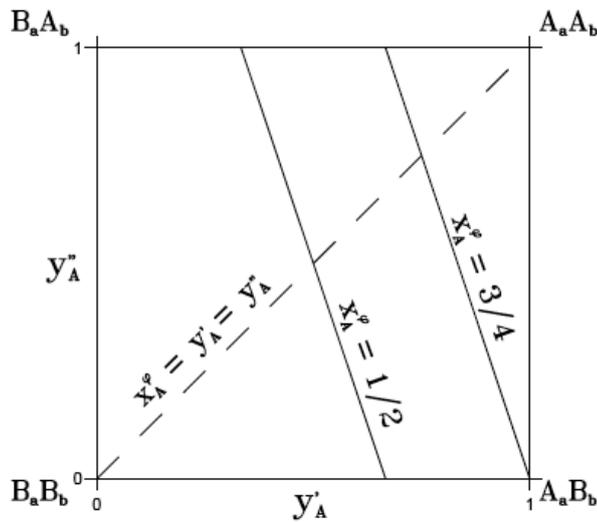
avec

$$ref G^{ord} = y'_A y''_A G_{A:A}^{ord} + y'_A y''_B G_{A:B}^{ord} + y'_B y''_A G_{B:A}^{ord} + y'_B y''_B G_{B:B}^{ord} \quad (III. 56)$$

$$id G^{ord} = RT \left[ \frac{a}{a+b} (y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + \frac{b}{a+b} (y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B) \right] \quad (III. 57)$$

$$\begin{aligned} ex G^{ord} = & y'_A y'_B y''_A \sum_{\nu} L_{A,B:A}^{\nu,ord} (y'_A - y'_B)^{\nu} + y'_A y'_B y''_B \sum_{\nu} L_{A,B:B}^{\nu,ord} (y'_A - y'_B)^{\nu} \\ & + y''_A y''_B y'_A \sum_{\nu} L_{A:A,B}^{\nu,ord} (y''_A - y''_B)^{\nu} + y''_A y''_B y'_B \sum_{\nu} L_{B:A,B}^{\nu,ord} (y''_A - y''_B)^{\nu} \\ & + y'_A y'_B y''_A y''_B L_{A,B:A,B}^{ord} \end{aligned} \quad (III. 58)$$

Pour que la fonction  $G_m^{ord}$  décrive les deux phases *ord* et *des*, elle devra présenter un minimum lorsque la phase *ord* correspond à la phase *des* c'est-à-dire lorsque  $y'_A = y''_A$  pour certaines compositions.



La droite en pointillés représente l'état désordonné de la structure.

Les droites de pente -3 représentent les lieux de composition constante  $x_A^{\phi} = \frac{1}{2}$  et  $x_A^{\phi} = \frac{3}{4}$  pour  $a=3$  et  $b=1$ .

**Figure III.11** Ensemble des répartitions de sites décrit par le modèle  $(A,B)_a(A,B)_b$  [9].

La figure III.11 reprend la figure III.5 dans le cas particulier de la phase ordonnée  $A_3B$ . Les droites de pente  $-a/b$  représentent toujours les lieux de composition constante. La diagonale en pointillés représente le lieu où  $y'_A = y''_A$  c'est-à-dire le lieu où la phase est désordonnée.

Ainsi les paramètres décrivant la phase  $A_3B$  devront faire apparaître un minimum dans le coin  $A_3B$  mais également sur la diagonale pour certaines compositions. Afin d'imposer ce second minimum, Ansara et al [21] introduisent des contraintes sur les paramètres imposant que la dérivée de l'énergie de Gibbs de la phase en fonction de l'occupation des sous-réseaux sont nulle lorsque la phase est désordonnée quelle que soit la composition ( $\frac{dG_m^{ord}}{dy_A} = 0$ ). En proposant que  ${}^0G_{A:A}$  et  ${}^0G_{B:B}$  sont zéro, les contraintes obtenues pour la phase  $A_3B$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
{}^0G_{A:B}^\varphi &= u_1 & {}^1L_{A,B:A}^\varphi &= 3u_4 \\
{}^0G_{B:A}^\varphi &= u_2 & {}^1L_{A,B:B}^\varphi &= 3u_5 \\
{}^0L_{A,B:A}^\varphi &= 3u_1 + u_2/2 + 3u_3 & {}^1L_{A:A,B}^\varphi &= u_4 \\
{}^0L_{A,B:B}^\varphi &= u_1/2 + 3u_2 + 3u_3 & {}^1L_{B:A,B}^\varphi &= u_5 \\
{}^0L_{A:A,B}^\varphi &= u_2/2 + u_3 & L_{A,B:A,B}^\varphi &= 4u_4 - 4u_5 \\
{}^0L_{B:A,B}^\varphi &= u_1/2 + u_3 & &
\end{aligned} \tag{III.59}$$

ces contraintes sont uniquement liées à la stœchiométrie  $A_3B$  avec le modèle en deux sous-réseaux. Sundman [22, 23] et Dupin [9] ont utilisé également un autre modèle à quatre sous-réseaux pour décrire cette stœchiométrie dans le cas de la phase  $L1_2$  pour le système Au-Cu et Al-Ni respectivement. D'après Dupin [24] on peut minimiser le nombre de paramètres en extrayant les contraintes induites par ce dernier modèle lorsque l'on identifie l'énergie de Gibbs qu'il définit avec celle du modèle à deux sous-réseaux.

Si les paramètres d'interaction sont indépendants de l'occupation de l'autre sous-réseau c'est-à-dire :

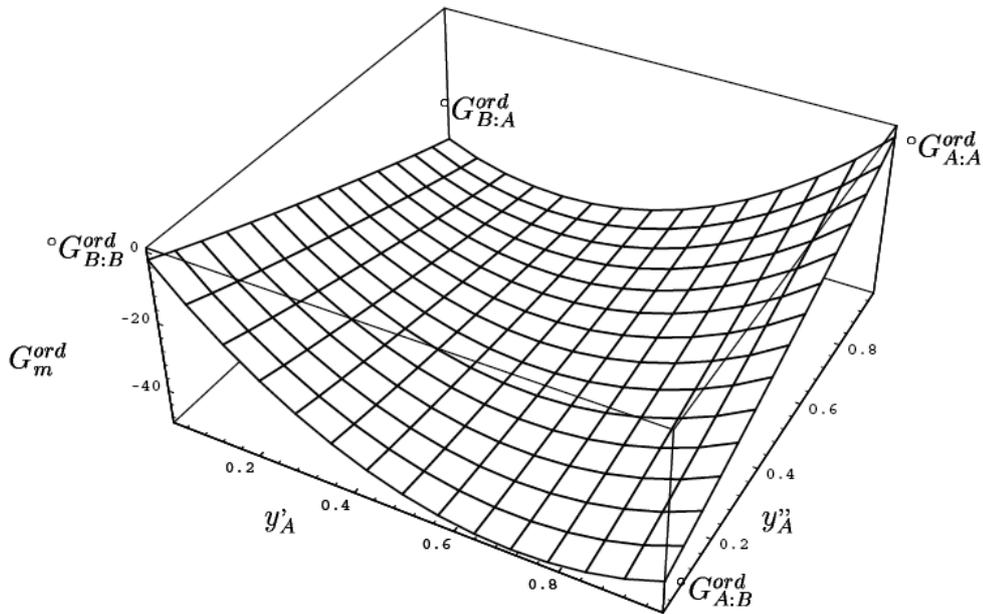
$$\begin{aligned}
nL_{A,B:A}^\varphi &= nL_{A,B:B}^\varphi = nL_{A,B:*}^\varphi \\
nL_{A:A,B}^\varphi &= nL_{B:A,B}^\varphi = nL_{*:A,B}^\varphi
\end{aligned} \tag{III.60}$$

Les contraintes imposées aux paramètres de la phase  $A_3B$  se simplifient alors de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 {}^0G_{A:B}^\varphi &= u_1 & {}^1L_{A,B:*}^\varphi &= 3u_4 \\
 {}^0G_{B:A}^\varphi &= u_1 & {}^1L_{*:A,B}^\varphi &= u_4 \\
 {}^0L_{A,B:*}^\varphi &= 2u_1 + 3u_3 & L_{A,B:A,B}^\varphi &= 0 \\
 {}^0L_{*:A,B}^\varphi &= u_3
 \end{aligned} \tag{III. 61}$$

La figure III.12 représente la surface de l'énergie de Gibbs totale pour une phase décrite avec ces contraintes avec  $u_1 = -40$  kJ/mol d'atomes,  $u_3 = 0$ ,  $u_4 = 0$ .

On peut également obtenir les contraintes à imposer à une stœchiométrie différente pour des modèles en sous-réseaux différents.



**Figure III.12**  $G_m^{ord}$ , en kJ/mol d'atomes, à 1000°K, d'une phase ordonnée décrite par  $(A, B)_3(A, B)_1$  dont les paramètres sont liés par les contraintes (III.61) avec  $u_1 = -40$  kJ/mol d'atomes,  $u_3 = 0$ ,  $u_4 = 0$ .

### III.4.3.1 Partitionnement de l'énergie de Gibbs des phases ordonnées

Si on prend comme exemple la phase c.f.c, cette phase est présente dans de nombreux systèmes sans présenter de mise en ordre. Dans ces systèmes, il serait inutile d'introduire une description comportant deux ou quatre sous-réseaux d'une phase qui est une simple solution de substitution. Toutefois, il est souhaitable d'avoir une description identique d'une même structure dans différents systèmes [9]. Dans ce but, l'énergie de Gibbs des phases c.f.c A1 et L1<sub>2</sub> comporte deux termes :

$$G_m^\varphi = G^{des}(x_i^\varphi) + G^{ord}(y_i^{(s)\varphi}) \quad (\text{III. 62})$$

où  $x_i^\varphi$  est la fraction molaire de  $i$  dans la phase  $\varphi$  et  $y_i^{(s)\varphi}$  la fraction du sous-réseau  $s$  occupé par l'élément  $i$  dans cette phase.

Le terme  $G^{des}(x_i^\varphi)$  décrit une phase totalement désordonnée. Il est défini par une expression identique à celle qui est introduite pour les solutions de substitution.

$$G^{des}(x_i^\varphi) = G^{A1}(x_i^\varphi) \quad (\text{III. 63})$$

Le terme  $G^{ord}(y_i^{(s)\varphi})$  décrit seul la mise en ordre de la phase  $\varphi$ . Son expression dépend du modèle utilisé pour décrire la phase (2 ou 4 sous-réseaux). Nous avons étudié les contraintes qui peuvent permettre à ce terme de présenter un extremum lorsque la phase est désordonnée. Toutefois, nous voudrions également que ce terme n'apporte aucune contribution à la phase désordonnée c'est-à-dire qu'il soit nul lorsque la phase désordonnée est stable. Ceci est obtenu en l'exprimant comme la différence entre deux termes :

$$G^{ord}(y_i^{(s)\varphi}) = G^{L1_2}(y_i^{(s)\varphi}) - G^{L1_2}\left(y_i^{(s)\varphi} = \sum_s a^s y_i^{(s)\varphi}\right) \quad (\text{III. 64})$$

Si la description thermodynamique de la phase  $\varphi$  ne comporte pas de lacunes alors  $\sum_s a^s y_i^{(s)\varphi} = x_i^\varphi$ . Au cours de cette étude, la phase L1<sub>2</sub> sera modélisée sans faire intervenir des lacunes; l'équation (III.64) s'écrira donc plus simplement de la manière suivante :

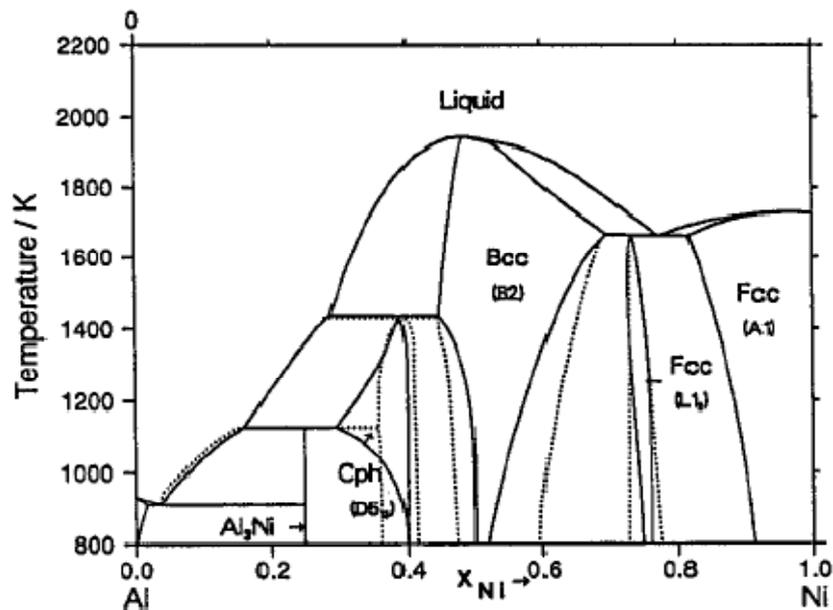
$$G^{ord}(y_i^{(s)\varphi}) = G^{L1_2}(y_i^{(s)\varphi}) - G^{L1_2}(y_i^{(s)\varphi} = x_i^\varphi) \quad (\text{III. 65})$$

Cette différence est toujours nulle dans le cas d'une phase désordonnée puisque  $y_i^{(s)\varphi} = x_i^\varphi$ . La fonction  $G^{L1_2}$  est définie par la section III.5.3 selon le modèle en deux sous-réseaux. On peut la définir aussi par le modèle en quatre sous-réseaux.

Il en résulte l'expression suivante pour l'énergie de Gibbs molaire de la phase  $\varphi$  :

$$G_m^\varphi = G^{A1}(x_i^\varphi) + G^{L1_2}(y_i^{(s)\varphi}) - G^{L1_2}(y_i^{(s)\varphi} = x_i^\varphi) \quad (\text{III.66})$$

La figure III.13 représente le diagramme de phases du système Al-Ni calculé par Ansara et al [25] en utilisant le modèle à deux sous-réseaux pour la transformation ordre-désordre c.f.c A1/L1<sub>2</sub>.



**Figure III.13** Comparaison entre le diagramme de phases expérimental (-----) [26] et calculé [25] du système Al-Ni.

#### III.4.4 Le modèle du liquide ionique de deux sous-réseaux

Il existe de nombreux formalismes décrivant une phase dans son état liquide. Dans le cas des systèmes métalliques, la phase liquide est considérée comme une solution totalement désordonnée. C'est pourquoi elle est décrite avec le même modèle que celui utilisé pour la description des solutions solides primaires. Dans le cas des systèmes plus complexes contenant des liquides ioniques, comme par exemple les laitiers ou les sels fondus, d'autres

modèles ont été développés afin de mieux décrire la phase liquide, parce que l'utilisation des modèles de mélange simple pour les liquides ioniques n'a pas eu du succès. Ils ont besoin d'un grand nombre de coefficients pour imiter les fortes variations de l'enthalpie autour de compositions critiques et les systèmes binaires ainsi modélisés ont mal prédit le comportement des systèmes multiconstituants.

Essentiellement, la description du liquide ionique s'inspire du concept de Temkin [1] qui a proposé une description du solide cristallin comme étant composé de deux sous-réseaux, l'un pour les cations, l'autre pour les anions. L'entropie configurationnelle est alors régie par l'occupation du site des différents cations et anions sur leurs sous-réseaux respectifs. Lorsque la valence des cations et des anions sur les sous-réseaux sont égales, et l'électroneutralité est maintenue, les paramètres du modèle peuvent être représentés tel que décrit dans la section III.2. Cependant, quand la valence des cations et des anions varie, la situation devient plus complexe et certaines restrictions supplémentaires doivent être faites. Hillert et al. [27] a développé ce modèle. Il peut être considéré comme une des descriptions les plus appropriées de la phase liquide dans le cas des systèmes à base d'oxygène.

Comme dans le formalisme des sous-réseaux ordinaire, Ce modèle utilise les fractions de sites comme variables de composition, mais il considère aussi que les lacunes, avec une charge correspondant à la charge des cations, peuvent être introduites sur le sous-réseau d'anions de sorte que la composition peut s'éloigner de la stœchiométrie idéale et s'approcher d'un élément à caractère électropositif. Les espèces neutres nécessaires d'un élément électronégatif sont ajoutées au sous-réseau d'anion pour permettre à la composition de s'approcher d'un élément pur. Ce modèle peut alors être schématisé par :

$$(C_i^{+v_i})_P (A_j^{-v_j}, Va, B_k^0)_Q \quad (\text{III. 67})$$

où  $C$  représente les ions du sous-réseau cationique,  $A$  les anions du sous-réseau anionique,  $Va$  les lacunes hypothétiques et  $B$  les espèces neutres. La charge d'un ion est notée  $v_i$  et les indices  $i, j$  et  $k$  sont utilisés pour désigner des constituants spécifiques. Le nombre de sites pour chaque sous-réseau,  $P$  et  $Q$ , sont déterminés de façon à respecter l'électroneutralité. Il vient alors :

$$P = \sum_j v_j y_{A_j} + Q y_{Va} \quad (\text{III. 68a})$$

$$\text{et} \quad Q = \sum_i v_i y_{C_i} \quad (\text{III. 68b})$$

$y$  étant la fraction de site occupée par l'espèce considérée.

Les fractions molaires pour les composants peuvent être définies comme suit :

$$\text{Cations} \quad x_{C_i} = \frac{P y_{C_i}}{P + Q(1 - y_{Va})} \quad (\text{III. 69a})$$

$$\text{Anions} \quad x_{D_i} = \frac{Q y_{D_i}}{P + Q(1 - y_{Va})} \quad (\text{III. 69b})$$

La surface de référence  ${}^{ref}G_m$  pour l'énergie de Gibbs d'une phase liquide est exprimé par :

$${}^{ref}G_m^{ionic} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^oG_{C_i:A_j}^{ionic} + Q y_{Va} \sum_i y_{C_i} {}^oG_{C_i:Va}^{ionic} + Q \sum_k y_{B_k} {}^oG_{B_k}^{ionic} \quad (\text{III. 70})$$

où  ${}^oG_{C_i:A_j}^{ionic}$  représente l'énergie de Gibbs de formation pour  $(v_i + (-v_j))$  moles d'atomes de liquide  $C_iA_j$ .  ${}^oG_{C_i:Va}^{ionic}$  et  ${}^oG_{B_k}^{ionic}$  représentent respectivement les énergies de Gibbs de formation d'une mole d'atomes de liquide  $C_i$  et  $B_k$  respectivement. L'énergie de Gibbs idéale dans ce cas est exprimée par :

$${}^{id}G_m^{ionic} = PRT \sum_i y_{C_i} \ln y_{C_i} + QRT \left( \sum_j y_{A_j} \ln y_{A_j} + y_{Va} \ln y_{Va} + \sum_k y_{B_k} \ln y_{B_k} \right) \quad (\text{III. 71})$$

La partie d'excès de l'énergie de Gibbs pourrait être appliquée par le même  ${}^{ex}G_m$  comme pour le formalisme des sous-réseaux ordinaire. Elle est donnée avec les paramètres d'interaction binaire comme suit :

$$\begin{aligned} {}^{ex}G_m^{ion} = & \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{A_j} \sum_\nu L_{C_{i_1},C_{i_2}:A_j}^{\nu,ionic} (y_{C_{i_1}} - y_{C_{i_2}})^\nu + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{Va} \sum_\nu L_{C_{i_1},C_{i_2}:Va}^{\nu,ionic} (y_{C_{i_1}} - y_{C_{i_2}})^\nu \\ & + \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_{C_i} y_{A_{j_1}} y_{A_{j_2}} \sum_\nu L_{C_i:A_{j_1},A_{j_2}}^{\nu,ionic} (y_{A_{j_1}} - y_{A_{j_2}})^\nu + \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} y_{Va} \sum_\nu L_{C_i:A_j,Va}^{\nu,ionic} (y_{A_j} - y_{Va})^\nu \\ & + \sum_i \sum_j \sum_k y_{C_i} y_{A_j} y_{B_k} \sum_\nu L_{C_i:A_j,B_k}^{\nu,ionic} (y_{A_j} - y_{B_k})^\nu + \sum_i \sum_k y_{C_i} y_{Va} y_{B_k} \sum_\nu L_{C_i:Va,B_k}^{\nu,ionic} (y_{Va} - y_{B_k})^\nu \\ & + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{B_{k_1}} y_{B_{k_2}} \sum_\nu L_{B_{k_1},B_{k_2}}^{\nu,ionic} (y_{B_{k_1}} - y_{B_{k_2}})^\nu \end{aligned} \quad (\text{III. 72})$$

les termes  $L^\nu$  sont les paramètres d'interaction de degré  $\nu$  entre les différentes espèces des deux sous-réseaux. Ainsi,  $L_{C_{i_1},C_{i_2}:A_j}^{\nu,ionic}$  représentent les interactions entre deux cations en

présence d'un ion commun. Les paramètres d'interactions  $L_{C_{i_1}, C_{i_2}; Va}^{v,ionic}$  représentent les interactions entre les deux métaux.  $L_{C_i : A_{j_1}, A_{j_2}}^{v,ionic}$  représentent les interactions entre deux anions en présence d'un cation commun.  $L_{C_i : A_j, Va}^{v,ionic}$  représentent les interactions entre un cation et un anion.  $L_{C_i : A_j, B_k}^{v,ionic}$  représentent les interactions entre un anion et une espèce neutre en présence d'un cation commun.  $L_{C_i : Va, B_k}^{v,ionic}$  représentent les interactions entre un métal et une espèce neutre.  $L_{B_{k_1}, B_{k_2}}^{v,ionic}$  représentent les interactions entre deux espèces neutres.

### III.5 CONCLUSION

Le formalisme des sous-réseaux permet de décrire les phases ordonnées par la prise en compte de plusieurs sous réseaux dont l'occupation par les espèces (atomes, composés, ions, charges ou lacunes) dépend du type de phase considérée. Dans le cas des phases complexes, qui ont plus de cinq sous-réseaux, une approche pour réduire le nombre de sous-réseaux dans la modélisation a été proposée. Elle peut être appliquée en tenant compte des observations expérimentales telles que les *occupations de sites préférentiels*, le *nombre de coordination* et / ou la *symétrie ponctuelle* comme critères pour la combinaison de différentes -mais similaires- sites cristallographiques dans un sous-réseau. Le modèle permet également de décrire les phases interstitielles et les phases totalement ordonnées telles que les composés stœchiométriques aussi bien que les phases totalement désordonnées telles que les solutions désordonnées de substitution. Il traite aussi les transitions de type ordre-désordre, en utilisant une seule équation pour les deux phases ordonnée et désordonnée.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Temkin. Acta Phys. Chim. USSR 20, 411, (1945).
- [2] M. Hillert and L.-I. Stefansson. Acta Chemica Scan. 24, 3618, (1970).
- [3] M. Hillert and M. Waldenstorm. Calphad 1, 97-132, (1977).
- [4] B. Sundman and J. Ågren. J. Phys. Chem. Solids 42, 297-301, (1981).
- [5] J. D. Keyzer, thèse de doctorat, Katholieke Universiteit Leuven, (2008).
- [6] M. Hillert, « Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations »,

- Cambridge University Press, (1998).
- [7] N. Saunders and A. P. Miodownik, CALPHAD « Calculation of Phase Diagrams », University of Surrey, Guildford, UK, (1998).
- [8] O. Redlich, A. Kister, Ind. Eng. Chem. 40, 345, (1948).
- [9] N. Dupin, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1992).
- [10] C. Wagner und W. Schottky, Z. Phys. Chem. B11, 163-210, (1930).
- [11] G. Xiaoting, Master memory, Case Western Reserve University, (2008).
- [12] C. Zhang, J. Zhu , A. Bengtson, D. Morgan, F. Zhang, Y. Yang and Y.A. Chang, Acta Materialia 56, 5796-5803, (2008).
- [13] P. Villars and L. D. Calvert, « Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases », 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, (USA), (1991).
- [14] I. Ansara ,T. G. Chart, A. Fernandez Guillermet, F. H. Hayes, U. R. Kattner, D. G. Pettifor, N. Saunders and K. Zeng, Calphad 21, 171-218, (1997).
- [15] J. L. C. Daams, P. Villars, and J. H. N. van Vucht, « Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases », ASM International, Materials Park, Ohio, (USA), (1991).
- [16] T. B. Massalski, « Binary Alloy Phase Diagrams », ASM International, (1990).
- [17] K. C. Hari Kumar, I. Ansara and P. Wollants, Calphad 22, 323-334, (1998).
- [18] H. L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman, « Computational thermodynamics, the Calphad method », Cambridge University Press, (2007).
- [19] J. M. Joubert, Calphad 26, 419-425, (2002).
- [20] B. Sundman and J. Ågren, J. Phys. Chem. Solids 42, 297-301, (1981).
- [21] I. Ansara, B. Sundman and P. Willemin, Acta metall. 36, 977-982, (1988).
- [22] B. Sundman, communication privée (1992).
- [23] B. Sundman, communication privée (1994).
- [24] N. Dupin and I. Ansara, Z. Metallkde. 90, 76-85, (1999).
- [25] I. Ansara, B. Sundw and P. Willemin, Acta metall. 36, 977-982, (1988).
- [26] M. Hansen and K. Anderko, « Constitution of Binary Alloys », 2nd ed. McGraw-Hill, New York, (1958).
- [27] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman and J. Ågren, Met. Trans. A: Phy. Met. Mate. Sci. 16A, 261-266, (1985).

## **CHAPITRE IV :**

# **APPLICATION DU MODÈLE DES SOUS-RÉSEAUX À L'OPTIMISATION DES DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES**

## SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

---

<b>IV.1</b>	<b>INTRODUCTION.</b>	<b>101</b>
<b>IV.2</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Ho-Te</b>	<b>101</b>
IV.2.1	Données de la littérature	102
IV.2.2	Modélisation	104
IV.2.3	Optimisation.	107
IV.2.4	Résultats et discussion	109
<b>IV.3</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Sn-Te</b>	<b>116</b>
IV.3.1	Données expérimentales	116
IV.3.2	Modélisation thermodynamique	119
IV.3.3	Optimisation.	120
IV.3.4	Résultats et discussion	121
<b>IV.4</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Mg-Ni.</b>	<b>126</b>
IV.4.1	Données expérimentales	126
IV.4.2	Modélisation thermodynamique	128
IV.4.3	Optimisation.	132
IV.4.4	Résultats et discussion	134
<b>IV.5</b>	<b>ÉTUDE DU SYSTÈME Co-Sc</b>	<b>140</b>
IV.5.1	Données de la littérature	140
IV.5.2	Modélisation thermodynamique	142
IV.5.3	Optimisation.	145
IV.5.4	Résultats et discussion	146
<b>IV.6</b>	<b>CONCLUSION.</b>	<b>151</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>152</b>

---

## **IV.1 INTRODUCTION**

Nous présenterons dans ce chapitre les évaluations thermodynamiques que nous avons effectuées sur l'ensemble des domaines de composition et de température des systèmes binaires Ho-Te, Sn-Te, Co-Sc et Mg-Ni. Le manque de données thermodynamiques expérimentales sur le système Ho-Te nous a conduit à faire des calculs ab-initio pour estimer l'enthalpie de formation des composés stœchiométriques existant dans ce système, afin de renforcer l'optimisation. Les modèles en sous-réseaux utilisés dans cette section pour la description des phases non-stœchiométriques sont bien détaillés dans le chapitre précédent.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre II, les énergies de Gibbs de référence des éléments purs utilisées dans ce travail sont celles publiées par Dinsdale [1]. Elles sont données en annexe.

## **IV.2 ÉTUDE DU SYSTÈME Ho-Te**

Le tellurium a des propriétés de semi-conducteurs du type p et, par conséquent, il a été utilisé dans l'industrie électronique. Les composés de tellurium (tellurides) sont également des matériaux semi-conducteurs et sont utilisés pour les photorécepteurs dans les cellules solaires. L'ajout des éléments de terre rares (TR) aux matériaux semi-conducteurs peut entraîner des changements importants dans leurs propriétés [2]. En plus, les alliages Te-TR sont des matériaux potentiels en raison de leurs propriétés magnétiques [3,4]. La connaissance des diagrammes de phases et des propriétés thermodynamiques des alliages Te-TR est essentielle pour comprendre le rôle de ces éléments de terre rares (TR) et aider dans le design (des compositions optimales) et la fabrication (les procédés de formation et les conditions des traitements thermiques) de ces alliages pour améliorer les propriétés des alliages à base de Te.

Dans ce travail, en tant que partie de la base de données thermodynamiques des systèmes TR-Te, le diagramme de phases du système binaire Ho-Te a été calculé par le couplage de la méthode CALPHAD [5] et les calculs ab-initio TDF (théorie de la densité fonctionnelle). Ce système n'a pas été évalué thermodynamiquement à ce jour. Les données

expérimentales sur l'alliage Ho-Te sont limitées et donc la contribution des calculs ab-initio est utile pour clarifier certaines incertitudes et d'estimer les enthalpies de formation des composés stœchiométriques.

#### IV.2.1 Données de la littérature

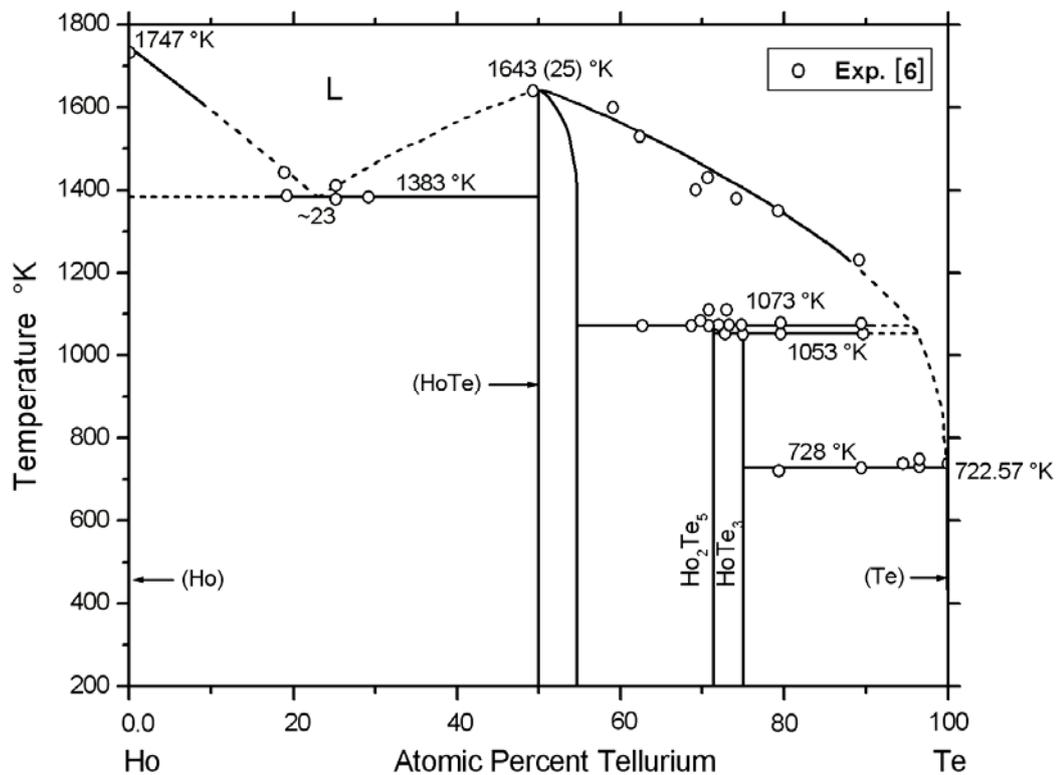
Yarembash et al. [6] ont étudié le seul diagramme de phases expérimental du système Ho-Te, par l'analyse thermique, la micrographie et la diffraction des rayons X (DRX). Ils ont déterminé les paliers des équilibres invariants associés aux réactions péritectiques et eutectiques, aussi bien que les positions de liquidus.

Le système Ho-Te comporte deux solutions solides terminales (hcp\_A3 (Ho) et hexagonal\_A8 (Te)) et trois composés intermédiaires ((HoTe),  $\text{Ho}_2\text{Te}_5$ , et  $\text{HoTe}_3$ ). La phase (HoTe) a un point de fusion congruente à  $(1643 \pm 25^\circ\text{K})$ , et présente un domaine de solubilité appréciable. Tandis que les phases  $\text{Ho}_2\text{Te}_5$  et  $\text{HoTe}_3$  se forment comme composés stœchiométriques par réactions péritectiques à environ  $1073^\circ\text{K}$  et  $1053^\circ\text{K}$ , respectivement. Il ya une réaction eutectique:  $\text{L} (\sim 23\% \text{ at Te}) \leftrightarrow (\text{Ho}) + (\text{HoTe})$  à environ  $1383^\circ\text{K}$  et une réaction péritectique:  $\text{L} \leftrightarrow \text{HoTe}_3 + (\text{Te})$  à environ  $728^\circ\text{K}$ . Les informations cristallographiques pour chaque élément et composé [6-9] sont inscrites dans le tableau IV.1. Selon la plupart des résultats d'Yarembash et al. [6], Massalski [10] a compilé le diagramme de phases du système Ho-Te (figure IV.1), avec de légères modifications dans la composition du point de fusion congruente et la largeur du domaine de solubilité de la phase (HoTe), qui s'étend de 50 à  $< 55\% \text{ at Te}$ . En raison du manque de données expérimentales, une grande partie du liquidus est dessinée avec une ligne pointillée [10]. La transformation allotropique d'Ho observé à  $1698^\circ\text{K}$  (près de son point de fusion  $1747^\circ\text{K}$ ) par Spedding et al. [11] n'est pas représentée dans les deux diagrammes de [6] et [10].

Aucune donnée expérimentale sur les propriétés thermodynamiques n'est déterminée pour le système Ho-Te, seulement l'enthalpie de formation standard de la phase stœchiométrique HoTe prédite à  $298.15^\circ\text{K}$  par B. Eichler et Rossbach [12], en utilisant la méthode de Miedema et al. [13]. Afin d'estimer les quantités thermodynamiques dans ce système, des calculs ab-initio sont nécessaires.

**Tableau IV.1** Données cristallographiques du système Ho-Te.

Phase	Composition (at. % Te)	Symbole de Pearson et Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de réseau (nm)			Références
				a	b	c	
(Ho)	~0	<i>hP2</i> (Mg)	$P6_3/mmc$	0.3580		0.5620	[8]
				0.3548		0.5820	ab-initio, ce travail
(HoTe)	50 à <55	<i>cF8</i> (NaCl)	$Fm\bar{3}m$	0.6090			[6, 7]
				0.6055			ab-initio, ce travail
Ho <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	~71.4	<i>oC28</i> (Nd <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> )	$Cmcm$	0.4411	0.4503	0.4411	[6]
				0.4108	4.3964	0.4621	ab-initio, ce travail
HoTe <sub>3</sub>	75	<i>oC16</i> (NdTe <sub>3</sub> )	$Cmcm$	0.4273	2.487	0.4273	[6]
(Te)	~100	<i>hP3</i> ( $\gamma$ Se)	$P3_121$	0.4456		0.5921	[9]
				0.4499		0.5957	ab-initio, ce travail

**Figure IV.1** Diagramme de phases du système Ho-Te rapporté par Massalski [10] avec les données expérimentales d'Yarembash et al. [6].

## IV.2.2 Modélisation

### IV.2.2.1 Calculs d'ab-initio

Pour clarifier toute incertitude dans les propriétés thermodynamiques, l'énergie de formation pour les composés intermétalliques HoTe et Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> a été évaluée à l'aide de calculs d'ab-initio [14]. L'énergie totale des composés intermétalliques et des éléments purs a été calculée en fonction du volume à l'aide du logiciel WIEN2k [15], basé sur la méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) avec une approximation du gradient général (GGA) [16]. Les rayons muffin-tin de 2,5 u.a pour Ho et 2,25 u.a pour Te ont été supposés. L'énergie de coupure de 16 Ry (218 eV) et un critère de convergence de l'énergie de 10<sup>-5</sup> Ry pour la structure électronique d'auto-cohérence ont été utilisés dans le calcul.

Puisque l'influence de la pression dans les phases condensées est ignorée et l'énergie est calculée à 0°K sans aucune contribution de l'entropie, l'énergie de formation est prise comme enthalpie de formation. L'enthalpie de formation des composés peut être alors définie comme la différence entre l'énergie totale du composé et les énergies de ses éléments constitutifs dans leurs phases stables.

À partir des résultats précédents on peut déduire l'enthalpie de formation des composés stœchiométriques HoTe et Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> avec l'équation suivante :

$$\Delta H^f(\text{Ho}_x\text{Te}_y) = \Delta E(\text{Ho}_x\text{Te}_y) = E(\text{Ho}_x\text{Te}_y) - x E(\text{Ho}) - y E(\text{Te}) \quad (\text{IV. 1})$$

où  $\Delta H^f(\text{Ho}_x\text{Te}_y)$  est l'enthalpie de formation de Ho<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>.  $E(\text{Ho}_x\text{Te}_y)$ ,  $E(\text{Ho})$  et  $E(\text{Te})$  sont respectivement les énergies totales pour Ho<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>, Ho hcp\_A3 pur et Te hexagonal\_A8 pur à 0°K.

### IV.2.2.2 Modèles thermodynamiques

#### a. Éléments purs

À cause de l'absence de données de solubilité de Te dans (Ho) et d'Ho dans (Te), et des énergies de Gibbs molaires de l'élément Te pur avec la structure hcp\_A3 et de l'élément Ho pur avec la structure hexagonal\_A8, les solutions solides terminales (Ho) et (Te) ont été traités respectivement comme des éléments purs Ho et Te.

## b. Phase liquide

Pour la phase liquide, l'énergie de Gibbs molaire d'excès est exprimée sous la forme d'un polynôme de Redlich-Kister [17]. Nous avons donc utilisé pour définir l'énergie de Gibbs molaire de cette phase l'équation (II.22).

## c. Phases stœchiométriques Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> et HoTe<sub>3</sub>

Les phases Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> et HoTe<sub>3</sub> ont été décrites comme des composés stœchiométriques. L'énergie de Gibbs de formation du composé Ho<sub>a</sub>Te<sub>b</sub> a été exprimée comme une fonction linéaire de la température :

$$G^{\text{Ho}_a\text{Te}_b} - \frac{a}{a+b} {}^oG_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} - \frac{b}{a+b} {}^oG_{\text{Te}}^{\text{hex-A8}} = a + b T \quad (\text{IV.2})$$

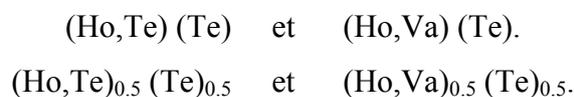
où  $a$  et  $b$  sont les coefficients à optimiser pour chaque composé, en utilisant les données expérimentales disponibles.

## d. Phase non-stœchiométrique (HoTe)

La phase intermédiaire (HoTe) présente un domaine de solubilité considérable de 50 à <55 at% Te [10]. Elle a une structure de type NaCl, qui est composée de deux sous-réseaux c.f.c. interpénétrés (figure IV.2).

La phase (HoTe) est d'abord modélisée comme un composé stœchiométrique HoTe, car, du point de vue de CALPHAD, c'est une bonne stratégie de commencer l'optimisation en utilisant un modèle simple avec moins de paramètres [18], et aussi parce que les données expérimentales impliquant la phase (HoTe) sont limitées, donc il serait difficile d'évaluer les paramètres dans l'équation (IV.3) directement. Une fois la description thermodynamique satisfaisante est obtenue pour le système entier, en particulier la phase liquide, le modèle de la phase (HoTe) est changé à un modèle à sous-réseaux plus approprié.

Dans cette étude, deux descriptions ont été considérées pour la phase (HoTe). Elle a été décrite avec deux sous-réseaux seulement, conformément à sa structure cristallographique, mais avec deux types de défauts suivant les schémas :



Dans un premier temps, le fait que la phase (HoTe) présente une non-stœchiométrie uniquement du côté riche en tellurium nous a incité à introduire des descriptions où seul l'un des sous-réseaux pourrait admettre la présence de défauts. Dans la première description, le premier sous-réseau admet l'introduction d'éléments de substitution c'est-à-dire défauts d'antistruure. Ce genre de défauts est considéré comme le plus probable pour les structures à empilement compact [19]. Pour la deuxième description, nous avons considéré que les sites d'Ho n'ont pas entièrement rempli, c'est-à-dire la présence de lacunes (Va) dans le premier sous-réseau. Cette structure a été décrite précédemment d'une façon similaire, en particulier pour les systèmes Mn-Te [20] et Sn-Te [21]. Il est préférable d'utiliser un même modèle afin de constituer une base de données thermodynamiques cohérentes et surtout de pouvoir combiner la description obtenue avec la description de cette structure d'autres systèmes ainsi décrite.

Les deux descriptions couvrent le domaine de composition  $0.5 \leq x_{Te} \leq 1$  et, bien sûr, comprend le domaine d'homogénéité de  $0,5 \leq x_{Te} < 0,55$  qui a été rapporté par [10]. Selon le formalisme général des sous-réseaux [22, 23], l'énergie de Gibbs molaire de la phase (HoTe) est donc définie par l'équation (III.8) :

**Pour la description (Ho,Te)<sub>0.5</sub> (Te)<sub>0.5</sub> :**

$$ref G^{(HoTe)} = y_{Ho}^1 \cdot {}^0G_{Ho:Te}^{(HoTe)} + y_{Te}^1 \cdot {}^0G_{Te:Te}^{(HoTe)} \quad (IV. 3a)$$

$$id G^{(HoTe)} = 0.5RT(y_{Ho}^1 \ln y_{Ho}^1 + y_{Te}^1 \ln y_{Te}^1) \quad (IV. 3b)$$

$$ex G^{(HoTe)} = y_{Ho}^1 y_{Te}^1 \sum_v {}^vL_{Ho,Te:Te}^{(HoTe)} (y_{Ho}^1 - y_{Te}^1)^v \quad (IV. 3c)$$

**Pour la description (Ho,Va)<sub>0.5</sub> (Te)<sub>0.5</sub> :**

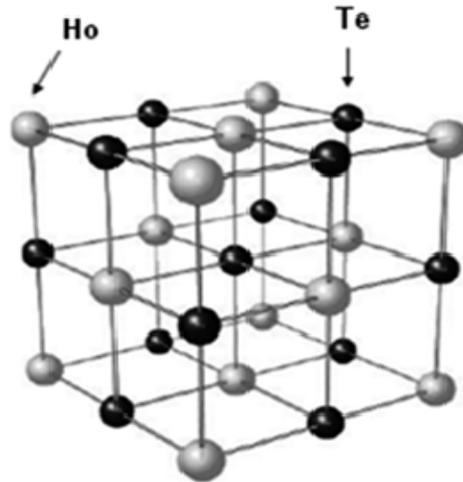
$$ref G^{(HoTe)} = y_{Ho}^1 \cdot {}^0G_{Ho:Te}^{(HoTe)} + y_{Va}^1 \cdot {}^0G_{Va:Te}^{(HoTe)} \quad (IV. 4a)$$

$$id G^{(HoTe)} = 0.5RT(y_{Ho}^1 \ln y_{Ho}^1 + y_{Va}^1 \ln y_{Va}^1) \quad (IV. 4b)$$

$$ex G^{(HoTe)} = y_{Ho}^1 y_{Va}^1 \sum_v {}^vL_{Ho,Va:Te}^{(HoTe)} (y_{Ho}^1 - y_{Va}^1)^v \quad (IV. 4c)$$

où  $y_{Ho}^1$ ,  $y_{Te}^1$  et  $y_{Va}^1$  sont respectivement les fractions de sites de Ho, Te et Va sur le premier sous-réseau.  ${}^0G_{Ho:Te}^{(HoTe)}$ ,  ${}^0G_{Te:Te}^{(HoTe)}$  et  ${}^0G_{Ho:Te}^{(HoTe)}$ ,  ${}^0G_{Va:Te}^{(HoTe)}$  représentent respectivement les énergies de Gibbs des composés stœchiométriques HoTe, TeTe et HoTe, VaTe définies

par les deux descriptions. Les paramètres  $v_{L_{Ho,Te:Te}}^{(HoTe)}$  et  $v_{L_{Ho,Va:Te}}^{(HoTe)}$  représentent respectivement l'interaction de l'ordre  $\nu$  entre les éléments Ho, Te et Ho, Va dans le premier sous-réseau.



**Figure IV.2** Schéma de la structure cristallographique de la phase HoTe :  
Structure du type NaCl avec deux sous-réseaux c.f.c. interpénétrés.

### IV.2.3 Optimisation

L'optimisation thermodynamique a été réalisée en utilisant à la fois les données expérimentales du diagramme de phases [6, 10] et les enthalpies de formation des composés stœchiométriques HoTe et Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> calculées avec la méthode ab-initio dans ce travail.

Les énergies de Gibbs de formation de Te pur dans la structure NaCl et la structure cubique à faces centrées A1 ne sont pas accessibles. Elles pourraient être optimisées en même temps que les énergies de formation des autres composés stœchiométriques. Toutefois, pour l'élément Te, elles devront toujours avoir la même valeur quel que soit le système étudié. Ceci impose de fixer cette valeur tout au long de l'optimisation. Des travaux récents, [24, 25 et 26], ont attribué une valeur de 5000 J/mol-atomes multipliée par le nombre d'atomes par une mole, à l'élément pur dans un prototype, pour maintenir la cohérence entre des systèmes avec des éléments pareils qui contiennent aussi des composés avec les mêmes prototypes. Conformément à ce raisonnement, l'énergie de Gibbs molaire de formation de Te pur dans la structure NaCl a été fixée à 5000 J/mol-atomes.

$${}^oG_{Te:Te}^{(HoTe)} - {}^oG_{Te}^{hex} = 5000 \text{ J/mol-atomes} \quad (IV.5)$$

Tandis que l'énergie de Gibbs de formation de Te pur dans la structure cubique à faces centrées A1 ainsi celle du composé stœchiométrique stable sont optimisées. Elles sont exprimées comme des fonctions linéaires de la température :

$${}^oG_{Ho:Te}^{(HoTe)} - 0.5 {}^oG_{Ho}^{hcp-A3} - 0.5 = a' + b' T \quad (IV.6)$$

$${}^oG_{Va:Te}^{(HoTe)} - 0.5 {}^oG_{Te}^{hex-A8} = a'' + b'' T \quad (IV.7)$$

où  $a'$ ,  $b'$ ,  $a''$  et  $b''$  sont les coefficients qui ont été optimisés à partir les données expérimentales utilisées.

L'optimisation des différents paramètres thermodynamiques du système Ho-Te a été faite en plusieurs étapes comme suit :

D'abord, nous avons optimisé les paramètres thermodynamiques en une seule opération en supposant la phase (HoTe) comme un composé stœchiométrique HoTe. Dans la deuxième étape, nous avons affiné le modèle avec la réintroduction de (HoTe) ayant un domaine de solubilité en utilisant la première description (Ho, Te) Te, avec les paramètres des autres phases étant fixés. Lors de la troisième étape, une optimisation globale a été réalisée, et l'ensemble des paramètres thermodynamiques pour toutes les phases sont ajustés simultanément en tenant compte de toutes les données sélectionnées pour assurer le meilleur ajustement. Lors de ces deux dernières optimisations, les paramètres de la phase liquide ont très peu varié. Les paramètres des phases (HoTe),  $Ho_2Te_5$  et  $HoTe_3$  ont alors été réoptimisés en gardant ceux de la phase liquide fixes. Cette dernière étape permet d'employer les mêmes paramètres thermodynamiques d'excès pour la phase liquide dans le cas de la deuxième description (Ho,Va) Te.

Nous avons trouvé des difficultés pendant l'optimisation pour le manque des informations thermodynamiques et pour l'apparition des lacunes de miscibilité inversées du liquide à hautes températures. Beaucoup d'attention a été payée pour éviter les lacunes inversées et pour la cohérence entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques [14].

Les polynômes de Redlich-Kister utilisés pour la meilleure description de l'énergie de Gibbs d'excès ont été limités à l'ordre 4 pour la phase liquide ( ${}^0L$ ,  ${}^1L$ ,  ${}^2L$ ,  ${}^3L$  et  ${}^4L$ ) et à l'ordre 2 pour la phase (HoTe) ( ${}^0L$ ,  ${}^1L$  et  ${}^2L$ ) pour les deux descriptions. De plus, les paramètres d'interaction intervenant dans ces polynômes ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température :

$${}^vL^\varphi = a_v + b_v T \quad (\text{IV.8})$$

où  $a_v$  et  $b_v$  sont les coefficients à optimiser.

#### IV.2.4 Résultats et discussion

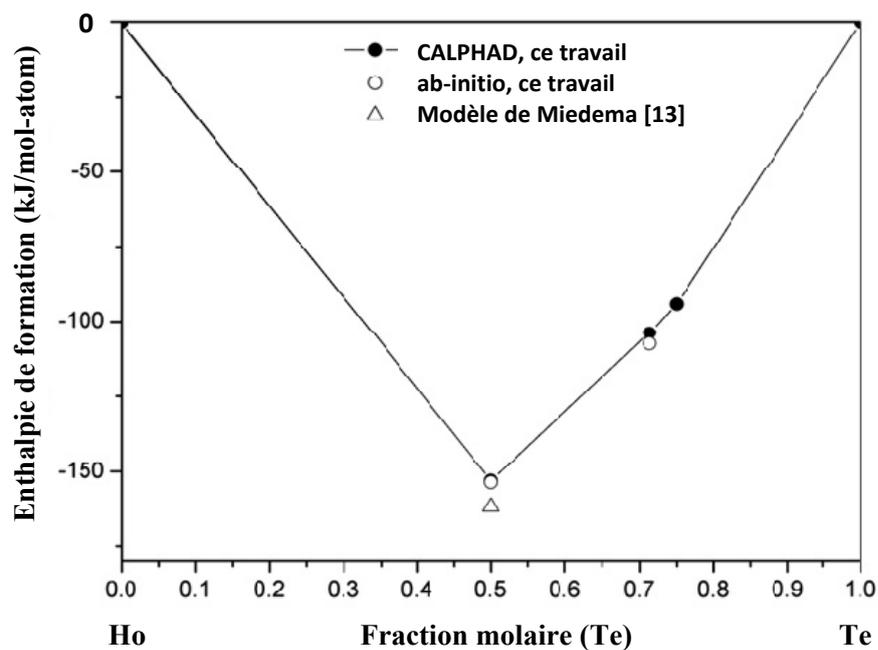
Les résultats des calculs ab-initio des enthalpies de formation des composés stœchiométriques HoTe et Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> sont présentés dans le tableau IV.2 et la figure IV.3, où les états de référence sont Ho (hcp\_A3) et Te (hexagonal\_A8). La valeur du résultat obtenue par B. Eichler et Rossbach [12] en utilisant le modèle semi-empirique de Miedema [13] pour le composé HoTe est également représentée pour la comparaison. Elle est proche, mais supérieure à celle-ci des calculs ab-initio.

Les paramètres thermodynamiques obtenus du système Ho-Te dans ce travail, pour les deux descriptions, sont présentés dans le tableau IV.3. Les détails de compositions et des températures calculées pour les réactions invariantes, dans le cas de la description (Ho,Va) Te, comparées avec les données expérimentales disponibles sont inscrits dans le tableau IV.4. L'accord satisfaisant est obtenu entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux.

**Tableau IV.2** Enthalpies de formation standard (kJ/mol-atom) des composés stœchiométriques calculées à 298.15°K, comparées avec les valeurs obtenues par les calculs ab-initio et le modèle de Miedema [13].

Composé	Modèle de Miedema [13]	Calculs d'ab-initio, ce travail	Calculs du CALPHAD, ce travail
HoTe	-162	-153.449	-152.990
Ho <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	-	-107.62	-103.917
HoTe <sub>3</sub>	-	-	- 94.000

Les états de références sont Ho (hcp-A3) et Te (hexagonal-A8).



**Figure IV.3** Enthalpies de formation standard des composés stœchiométriques dans le système Ho-Te à 298°K, par référence au Ho (hcp\_A3) et Te (hexagonale\_A8). Comparaison entre les valeurs calculées par CALPHAD et celles calculées par ab-initio et par le modèle de Miedema [13].

Les diagrammes de phases obtenus avec les deux descriptions sont semblables (figures IV.4a et IV.4b). Celui calculé avec la description (Ho,Va) Te est présenté par la figure IV.4.a, comparé avec les données expérimentales prises de [6]. On peut voir un bon accord général entre les valeurs calculées et les données expérimentales [6] pour la ligne de liquidus. Les températures péritectiques calculées des composés intermétalliques  $\text{Ho}_2\text{Te}_5$  et  $\text{HoTe}_3$  sont respectivement 1073.1 et 1053.2°K, et la température de fusion calculée du composé (HoTe) est 1642°K. Elles sont également en excellent accord avec celles des données expérimentales [6], dans les limites d'incertitudes attendues. Les températures eutectiques calculées dans ce système,  $L \leftrightarrow (\text{Ho}) + (\text{HoTe})$  et  $L \leftrightarrow (\text{Te}) + \text{HoTe}_3$  sont 1383.12°K et 722,66°K, qui sont en bon accord avec les résultats tirés de [6]. La transformation allotropique d'Ho donné à 1747°K par Spedding et al. [11] n'a pas été prise en considération dans l'évaluation présente, parce que d'après [6,10] le Ho pur a une structure h.c.p. du type-Mg jusqu'au point de fusion. Le logiciel Pandat [27] a été utilisé pour vérifier si le diagramme de phases calculé est stable, et si aucune lacune de miscibilité n'apparaît.

L'agrandissement des diagrammes autour de la phase non-stœchiométrique (HoTe) est représenté sur la figure (IV.5). Il montre que la différence entre les deux diagrammes de phases optimisés apparaît dans la largeur du domaine de solubilité de la phase à basses températures. Quelle que soit la description considérée, l'accord avec les données expérimentales reste satisfaisant.

Les enthalpies de formation standard des composés stœchiométriques HoTe,  $\text{Ho}_2\text{Te}_5$  et  $\text{HoTe}_3$  à 298.15°K, dérivées des paramètres optimisés sont comparées dans le tableau IV.2 et la figure IV.3 à celles calculées par la méthode ab-initio et celle du composé HoTe estimée par la méthode de Miedema [13]. Elles sont également en bon accord avec les résultats des calculs ab-initio. Les grandeurs intégrales de la phase liquide calculée à 1800°K sont représentées dans la figure IV.6 et le tableau IV.5, par référence au Ho liquide et Te liquide.

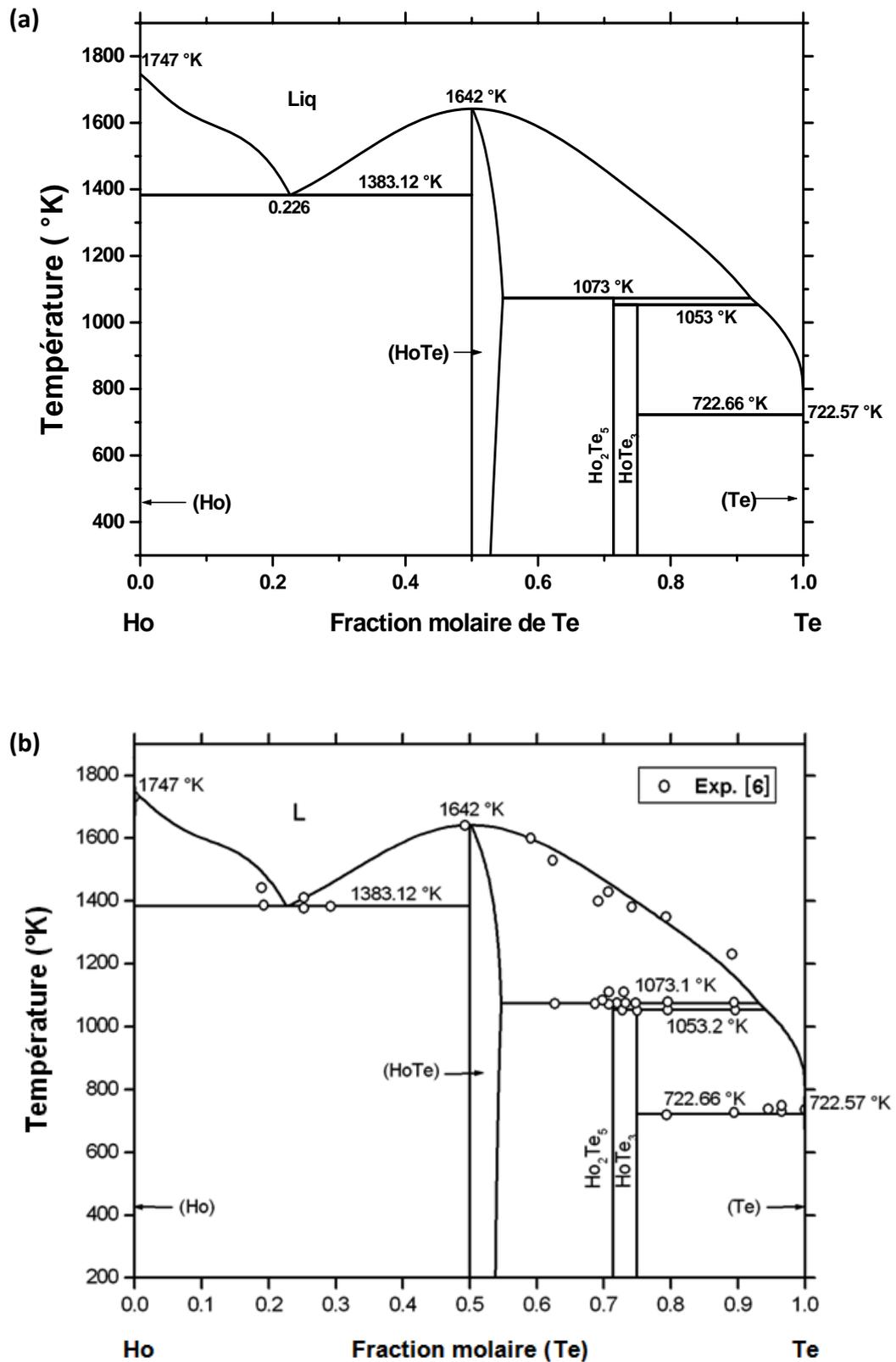
**Tableau IV.3** Modèles et paramètres thermodynamiques établis pour le système Ho-Te <sup>a</sup>.

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques
Liquide	(Ho,Te) <sub>1</sub>	${}^0L^{Liq} = -178209 - 81.401 T$ ${}^1L^{Liq} = +19681 + 14.661 T$ ${}^2L^{Liq} = +68539 + 36.341 T$ ${}^3L^{Liq} = +58746 - 32.090 T$ ${}^4L^{Liq} = +2238 - 43.528 T$
<b>Première description</b>		
(HoTe)	(Ho,Te) <sub>0.5</sub> (Te) <sub>0.5</sub>	$G_{Ho:Te}^{(HoTe)} - 0.5 G_{Ho}^{hcp\_A3} - 0.5 G_{TE}^{hex\_A8} = -152990 + 32.932 T$ $G_{Te:Te}^{(HoTe)} - G_{TE}^{hex\_A8} = +5000$ ${}^0L_{Ho,Te:Te}^{(HoTe)} = +32300$ ${}^1L_{Ho,Te:Te}^{(HoTe)} = +2092$ ${}^2L_{Ho,Te:Te}^{(HoTe)} = -115292$
Ho <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	(Ho) <sub>0.286</sub> (Te) <sub>0.714</sub>	$G_{Ho:Te}^{Ho_2Te_5} - 0.286 G_{Ho}^{hcp\_A3} - 0.714 G_{TE}^{hex\_A8} = -102969 + 26.652 T$
HoTe <sub>3</sub>	(Ho) <sub>0.25</sub> (Te) <sub>0.75</sub>	$G_{Ho:Te}^{HoTe_3} - 0.25 G_{Ho}^{hcp\_A3} - 0.75 G_{TE}^{hex\_A8} = -93272 + 25.150 T$
<b>Deuxième description</b>		
(HoTe)	(Ho,Va) <sub>0.5</sub> (Te) <sub>0.5</sub>	$G_{Ho:Te}^{(HoTe)} - 0.5 G_{Ho}^{hcp\_A3} - 0.5 G_{TE}^{hex\_A8} = -152990 + 32.932 T$ $G_{Va:Te}^{(HoTe)} - 0.5 G_{TE}^{hex\_A8} = +2517$ ${}^0L_{Ho,Va:Te}^{(HoTe)} = +17162 - 3.38 T$ ${}^1L_{Ho,Va:Te}^{(HoTe)} = -57292 + 9.85 T$ ${}^2L_{Ho,Va:Te}^{(HoTe)} = -112060 + 69.32 T$
Ho <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	(Ho) <sub>0.286</sub> (Te) <sub>0.714</sub>	$G_{Ho:Te}^{Ho_2Te_5} - 0.286 G_{Ho}^{hcp\_A3} - 0.714 G_{TE}^{hex\_A8} = -103917 + 26.252 T$
HoTe <sub>3</sub>	(Ho) <sub>0.25</sub> (Te) <sub>0.75</sub>	$G_{Ho:Te}^{HoTe_3} - 0.25 G_{Ho}^{hcp\_A3} - 0.75 G_{TE}^{hex\_A8} = -94000 + 24.750 T$

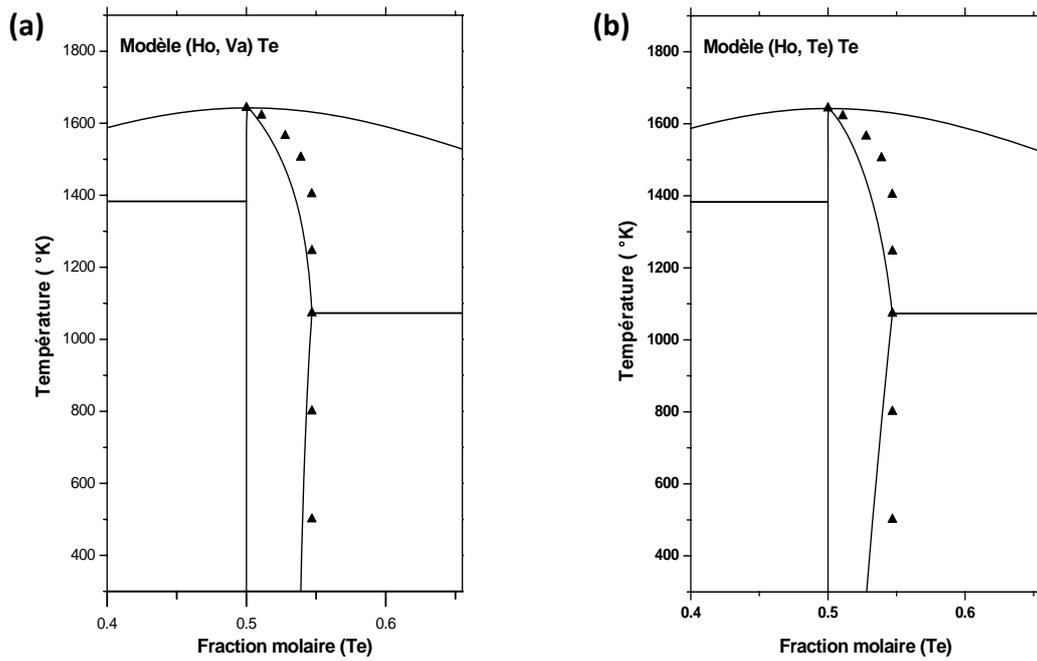
<sup>a</sup> en J/mol-atom; Température (T) en Kelvin.

**Tableau IV.4** Réactions invariantes dans le système Ho-Te y compris les résultats calculés et expérimentaux.

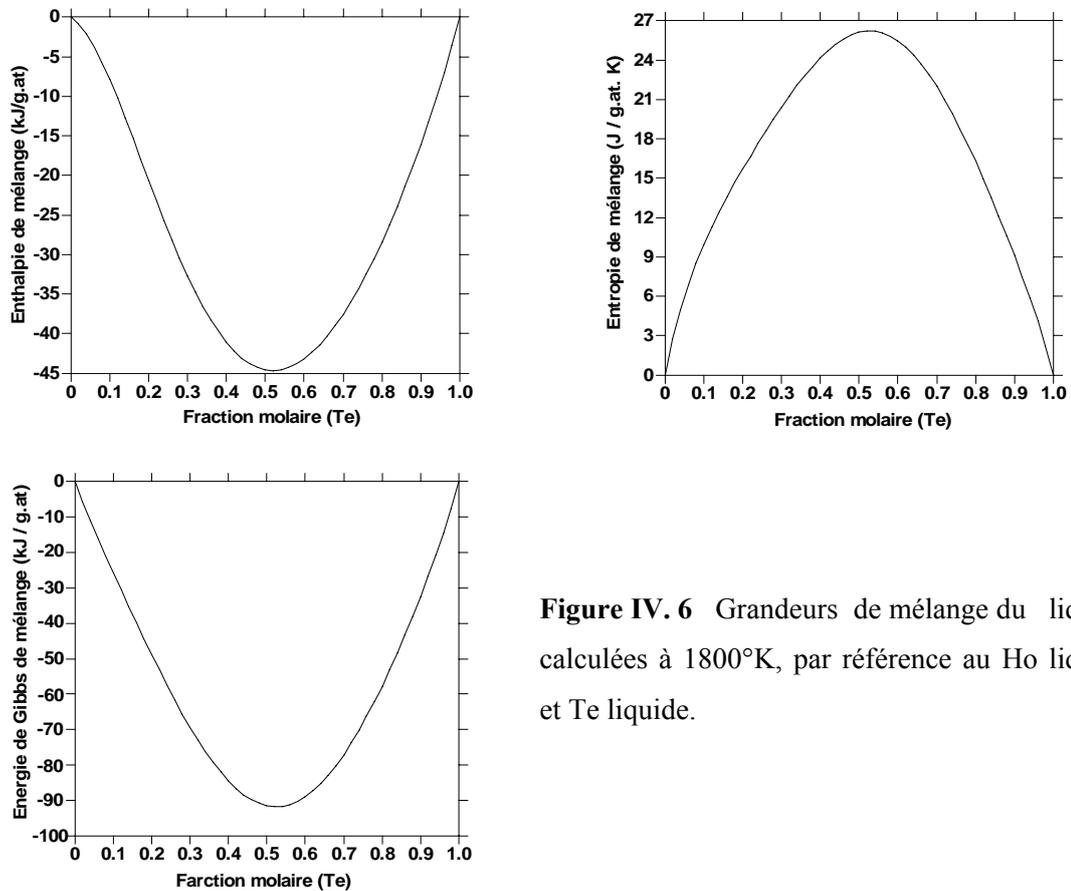
Type de réaction	Réaction	Compositions des phases respectives (at.%Te)			Température (°K)	Référence
Eutectique	Liq $\leftrightarrow$ (Ho) +(HoTe)	~23	-	48.5	1383	[6]
		~23	-	50	1383	[10]
		22.61	0	50	1383.12	Ce travail
Congruente	Liq $\leftrightarrow$ (HoTe)		50		1643±25	[6, 10]
			50		1642	Ce travail
Péritectique	Liq+(HoTe) $\leftrightarrow$ Ho <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	-	54.7	71.4	1073	[6, 10]
		93.13	54.7	71.4	1073.1	Ce travail
Péritectique	Liq+Ho <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> $\leftrightarrow$ HoTe <sub>3</sub>	-	71.4	75	1053	[6, 10]
		94.12	71.4	75	1053.2	Ce travail
Péritectique	Liq $\leftrightarrow$ (Te) +HoTe <sub>3</sub>	-	-	75	728	[6, 10]
Eutectique		~99.9	100	75	722.66	Ce travail



**Figure IV.4** Diagramme de phases calculé du système Ho-Te, (a) pour la description (Ho,Te) Te et (b) pour la description (Ho,Va) Te, avec les données expérimentales utilisées [6].



**Figure IV.5** Domaine d'homogénéité de la phase (HoTe) calculé avec (a) la description (Ho,Va) Te et (b) la description (Ho,Te) Te, comparé à quelques points expérimentaux de [10].



**Figure IV. 6** Grandeurs de mélange du liquide calculées à 1800°K, par référence au Ho liquide et Te liquide.

**Tableau IV.5** Grandeurs intégrales de la phase liquide calculées à 1800°K.

$x_{Te}$	$\Delta G_m$ (J/mol-atom)	$\Delta H_m$ (J/mol-atom)	$\Delta S_m$ (J/mol-atom.K)
0.0	0	0	0.00
0.1	-26000	-7980	9.88
0.2	-49100	-20900	15.90
0.3	-69700	-33200	20.30
0.4	-84800	-41400	24.10
0.5	-91500	-44700	26.10
0.6	-89500	-43200	25.50
0.7	-77500	-37700	21.70
0.8	-57900	-28400	16.20
0.9	-32800	-16200	9.00
1.0	0	0	0.00

États de référence : Ho (liquide), Te (liquide).

### IV.3 ÉTUDE DU SYSTÈME Sn-Te

#### IV.3.1 Données expérimentales

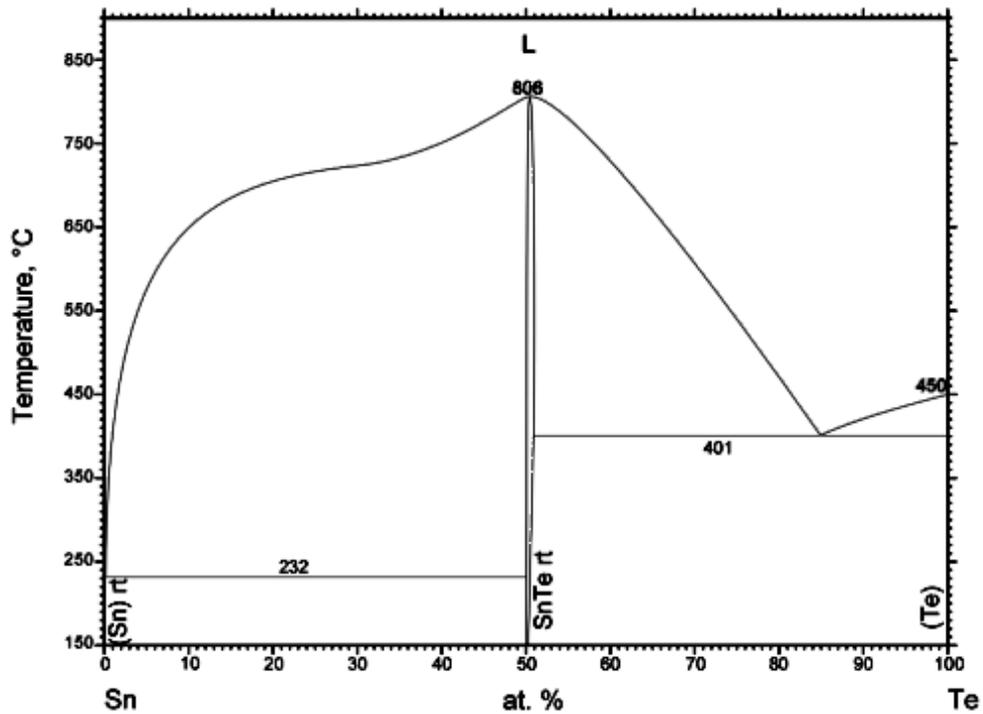
De nombreuses données expérimentales de diagramme de phases et de propriétés thermodynamiques existent pour le système Sn-Te.

##### IV.3.1.1 Diagramme de phases

Le système Sn-Te est composé de deux solutions solides terminales (Sn (bct\_A5) et Te (hexagonal\_A8), et une seule phase intermédiaire (SnTe) avec un faible domaine de solubilité. Elle présente une fusion congruente, et forme deux eutectiques avec chacune des solutions terminales. Les informations cristallographiques sur les phases stables de ce système sont inscrites dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6** Données cristallographiques du système Sn-Te [10].

Phase	Composition de Te (at. %)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Designation de Strukturbericht	Prototype
( $\beta$ Sn)	0	<i>tI4</i>	$I4_1/amd$	A5	$\beta$ Sn
( $\alpha$ Sn)	0	<i>cF8</i>	$Fd\bar{3}m$	A4	C (diamond)
(SnTe)	50 à 51	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	B1	NaCl
(Te)	~100	<i>hP3</i>	$P3_121$	A8	$\gamma$ Se

**Figure IV.7** Diagramme de phases du système Sn-Te rapporté par Massalski [10].

L'équilibre entre phases du système binaire Sn-Te a été largement étudié. Avec l'analyse thermique, les données de liquidus ont été étudiées par Biltz et le Mecklembourg [28], Kobayashi [29], Fay [30], Pélabon [31] et Brebrick [32]. Harris et al. [33] a déterminé le liquidus pour  $x_{Te} < 0,053$  par des études de solubilité. L'analyse thermique différentielle (ATD) et de la force électromotrice (f.e.m.) ont également été utilisées par LeBouteiller et al. [34] et Rakotomavo et al. [35] pour la détermination de liquidus. De plus, Kurosawa et al.

[36] ont situé la courbe de liquidus en mesurant la conductivité électrique. Le domaine de solubilité du composé (SnTe) a été étudié par Brebrick [32] et Houston et al. [37] en utilisant la méthode de Hall, par Mazelsky et Lubell [38] à partir de la caractérisation des paramètres du réseau, par Brebrick et Strauss [39] avec des études de pression partielle, et par Shelimova et Abrikosov [40] en utilisant des tests de microdureté. La température de fusion congruente de SnTe a été rapportée par Biltz et Mecklenbourg [28], Kobayashi [29], Brebrick [32], Rakotomavo et al. [35], Kurosawa et al. [36] et Umeda et al. [41]. La réaction eutectique dans la partie SnTe-Te a été caractérisée par Biltz et Mecklenbourg [28], Kobayashi [29], LeBouteiller et al. [34], Rakotomavo et al. [35] et Kurosawa et al. [36], où la température et la composition invariante ont été rapportées. La plupart des données expérimentales du diagramme de phases obtenues par les différentes études menées sur ce système sont représentées sur la figure IV.8. Le diagramme de Massalski [10] est présenté par la figure IV.7. Dans l'ensemble, ces différents résultats sont en bon accord sauf quelques points de liquidus de Kurosawa et al. [36] dans la gamme de composition  $0.14 < x_{\text{Te}} < 0.35$ .

#### IV.3.1.2 Propriétés thermodynamiques

Les enthalpies et les entropies de mélange pour la phase liquide ont été caractérisées par calorimétrie par Rakotomavo et al. [35], Nakamura et al. [42] et Blachnik et Gather [43]. Les énergies de Gibbs partielles de Sn pour la phase liquide ont été mesurées par voie électrochimique par LeBouteiller et al. [34], Rakotomavo et al. [35] et Nakamura et al [42]. Les énergies de Gibbs partielles de Te pour la phase liquide ont été examinées par Brebrick et Strauss [39] et Predel et al. [44] par des études de pressions partielles. Les énergies libres de Gibbs partielles de Te le long des liquidus ont été examinées par Brebrick et Strauss [39] avec des études de pression partielle et par Colin et Drowart [45] avec caractérisation de spectroscopie de masse. Les enthalpies relatives pour le composé SnTe, définies par rapport à la valeur de l'enthalpie à 300°K, ont été déterminées par calorimétrie par Blachnik et al. [46] et Medzhidov et Rasulov [47]. Les enthalpies de formation de SnTe ont été mesurées par calorimétrie par Robinson et Bever [48], Hirayama [49] et Vecher et al. [50].

Plusieurs auteurs ont calculé ce système, Kattner et al. [51], Hsieh et al. [52], Clavaguera et al [53] et Sharma et al. [54]. Tous ces auteurs ont décrit la phase liquide par le modèle des espèces associées. Kattner a utilisé le modèle de Wagner-Schottky [55] pour décrire la phase (SnTe). Les autres auteurs ont la considéré comme un composé

stœchiométrique. Récemment Liu et al. [21], a réoptimisé le système, en utilisant des données expérimentales plus récentes, pour obtenir une description cohérente avec le format CALPHAD. Il a utilisé également le modèle des espèces associées pour le liquide et le modèle des sous-réseaux pour la phase (SnTe). Cette dernière étude a facilité notre travail d'analyse des résultats expérimentaux.

## IV.3.2 Modélisation thermodynamique

### IV.3.2.1 Éléments purs et phase liquide

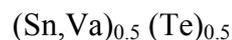
Le calcul de ce système a été mené, dans cette étude, en utilisant le modèle polynomial de Redlich-Kister pour l'énergie de Gibbs molaire d'excès de la phase liquide, parce que ce type de modèle présente l'avantage de faciliter le développement aux systèmes multiconstituants. L'expression de l'énergie de Gibbs de cette phase est donnée par l'équation (II.22). Il n'existe pas de données expérimentales sur la solubilité dans chacune des solutions terminales, donc les phases terminales (Sn) et (Te) ont été traités respectivement comme des éléments purs Sn et Te.

### IV.3.2.2 Phase non-stœchiométrique (SnTe)

La phase non-stœchiométrique (SnTe) présente un faible domaine de solubilité de 50 à 51 at% Te. Elle est isotypique de NaCl (figure IV.2).

Nous avons suivi le même processus que celui appliqué pour la phase (HoTe), mentionné précédemment. En première approximation, la phase (SnTe) a été modélisée sous la forme d'un composé stœchiométrique. Une fois l'équilibre thermodynamique a été obtenu pour le système entier, la phase (SnTe) a été de nouveau remodelisée comme une solution solide en utilisant un modèle de sous-réseaux approprié.

La phase (SnTe) a été décrite thermodynamiquement par deux sous-réseaux, avec le schéma suivant :



Une substitution du Sn et des lacunes (Va), sur le premier sous-réseau a été introduite, afin de mettre en évidence le faible écart à la stœchiométrie dans le côté riche en Te. L'énergie de Gibbs molaire de cette phase est exprimée par l'équation (III.8) avec :

$${}^{ref}G^{(SnTe)} = y_{Sn}^1 {}^0G_{Sn:Te}^{(SnTe)} + y_{Va}^1 {}^0G_{Va:Te}^{(SnTe)} \quad (IV. 9a)$$

$${}^{id}G^{(SnTe)} = 0.5RT(y_{Sn}^1 \ln y_{Sn}^1 + y_{Va}^1 \ln y_{Va}^1) \quad (IV. 9b)$$

$${}^{ex}G^{(SnTe)} = y_{Sn}^1 y_{Va}^1 \sum_v {}^vL_{Sn,Va:Te}^{(SnTe)} (y_{Sn}^1 - y_{Va}^1)^v \quad (IV. 9c)$$

où  $y_{Sn}^1$  et  $y_{Va}^1$  sont respectivement les fractions de sites de Sn et Va, sur le premier sous-réseau. Les termes  ${}^0G_{Sn:Te}^{(SnTe)}$  et  ${}^0G_{Va:Te}^{(SnTe)}$  représentent respectivement les énergies de Gibbs des composés définis SnTe et VaTe. Les paramètres d'interaction entre Sn et Va sur le premier sous-réseau sont désignés par  ${}^vL_{Sn,Va:Te}^{(SnTe)}$  ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ).

### IV.3.3 Optimisation

Les données expérimentales utilisées dans l'optimisation du système Sn-Te sont :

- Les données relatives au diagramme de phases ; points de liquidus, températures eutectiques, points de fusion et limites de solubilité de la phase (SnTe).
- L'énergie de Gibbs et l'enthalpie de mélange du liquide à 1100°K.
- L'enthalpie de formation du SnTe à 298°K.

Nous avons fixé l'énergie de Gibbs molaire de formation de Te pur dans la structure cubique à faces centrées A1 à la valeur 2517 J/mol-atom, extraite des résultats précédents de l'optimisation du système Ho-Te avec la description (Ho,Va) Te. Cette hypothèse a été expliquée dans la section IV.2.3.

$${}^oG_{Te:Va}^{(SnTe)} - {}^oG_{Te}^{hex} = 2517 \quad \text{J/mol-atom} \quad (IV.10)$$

Tandis que l'énergie de Gibbs de formation du composé stœchiométrique stable est optimisée. Elle est exprimée comme une fonction linéaire de la température :

$${}^oG_{Sn:Te}^{(SnTe)} - 0.5 {}^oG_{Sn}^{bct} - 0.5 {}^oG_{Te}^{hex} = a + bT \quad (IV. 11)$$

où a et b sont les coefficients à optimiser.

Le processus d'optimisation du système Sn-Te contient les étapes suivantes :

La première étape est d'évaluer les paramètres thermodynamiques de l'ensemble du système en une seule opération en supposant la phase (SnTe) comme un composé stœchiométrique SnTe. La deuxième étape consiste à traiter la phase intermédiaire comme un composé non-stœchiométrique en gardant les paramètres thermodynamiques de la phase liquide fixes. Quand une grande majorité des données expérimentales peuvent être bien représentées, tous les paramètres sont simultanément optimisés afin d'obtenir la meilleure cohérence.

Le diagramme de phases a été calculé avec divers ordres de termes d'excès pour le liquide et la phase (SnTe). Une bonne optimisation est obtenue en développant l'énergie de Gibbs d'excès du liquide jusqu'à l'ordre 6 ( ${}^0L$ ,  ${}^1L$ ,  ${}^2L$ ,  ${}^3L$ ,  ${}^4L$  et  ${}^5L$ ) et de la phase (SnTe) seulement à l'ordre 1 ( ${}^0L$  et  ${}^1L$ ). De plus, ils ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température :

$${}^{\nu}L^{\varphi} = a_{\nu} + b_{\nu} T \quad (\text{IV.12})$$

où  $a_{\nu}$  et  $b_{\nu}$  sont les coefficients à optimiser.

#### IV.3.4 Résultats et discussion

Les coefficients ajustables de l'énergie de Gibbs d'excès de la phase liquide ainsi les grandeurs de formation de la phase (SnTe) sont donnés dans le tableau IV.7. Ils permettent de restituer le diagramme de phases présenté par la figure IV.8. Les températures et les compositions calculées pour les équilibres invariants apparaissent dans le tableau IV.8. L'ensemble de ces résultats présente une cohérence satisfaisante avec les données expérimentales du diagramme de phases. Le zoom du diagramme autour de 50% at. Te (figure IV.9a) permet d'observer le bon accord du domaine de solubilité de la phase non-stœchiométrique avec une grande majorité des données expérimentales, mieux que celui obtenu par Liu et al [21] (figure IV.9b). Il est à noter que cette région de phase est située en côté riche en Te.

Les figures IV.10 et IV.11 présentent respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange de la phase liquide calculées à 1100°K. Pour l'enthalpie de mélange, nous constatons une cohérence satisfaisante avec l'ensemble des résultats expérimentaux

représenté sur la figure, ainsi qu'avec les résultats obtenus par Liu et al [21] qui ont utilisé le modèle des solutions associées. En revanche, l'entropie de mélange s'écarte sensiblement des données expérimentales. Il est possible que nos résultats soient acceptables, car il est difficile de déterminer avec précision l'entropie expérimentalement. Elle est dérivée de la chaleur spécifique qui est elle-même déterminée indirectement en utilisant l'interpolation.

Une compilation des enthalpies de formation pour le composé intermédiaire SnTe est tabulée dans le tableau IV.9. L'enthalpie de formation calculée à 298°K est -60.1 kJ/mol, ce qui montre un très bon accord avec les valeurs expérimentales rapportées dans la littérature.

**Tableau IV.7** Paramètres optimisés du système Sn-Te <sup>a</sup>.

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques
Liquide	(Sn,Te) <sub>1</sub>	${}^0L^{Liq} = +49749 + 13.167 T$ ${}^1L^{Liq} = -32706 + 21.534 T$ ${}^2L^{Liq} = -79835 - 89.182 T$ ${}^3L^{Liq} = -18797 - 41.215 T$ ${}^4L^{Liq} = -11470 + 79.805 T$ ${}^5L^{Liq} = -12242 + 31.620 T$
(SnTe)	(Sn,Va) <sub>0.5</sub> (Te) <sub>0.5</sub>	$G_{Sn:Te}^{(SnTe)} - 0.5 G_{Sn}^{SER} - 0.5 G_{TE}^{SER} = -61936 + 12.740 T$ $G_{Va:Te}^{(SnTe)} - 0.5 G_{TE}^{SER} = +2517$ ${}^0L_{Sn,Va:Te}^{(SnTe)} = -14403 + 6.7 T$ ${}^1L_{Sn,Va:Te}^{(SnTe)} = +37057 + 22.4 T$ ${}^2L_{Sn,Va:Te}^{(SnTe)} = +39057$

<sup>a</sup> En J/mol-atom; Température (*T*) en Kelvin.

**Tableau IV.8** Réactions invariantes dans le système Sn-Te y compris les résultats expérimentaux et calculés.

Type de réaction	Réaction	Composition du liquide ( $x_{Te}$ )	Température (°K)	Référence
Eutectique	Liq $\leftrightarrow$ (Sn)+(SnTe)	$0.63 \times 10^{-4}$	505	Notre calcul
Congruente	Liq $\leftrightarrow$ (SnTe)	0.505	1079	Notre calcul
		-	1069	[28]
		-	1053	[29]
		0.504	1079	[32]
		-	1079	[35]
		-	1079	[36]
Eutectique	Liq $\leftrightarrow$ (Te)+(SnTe)	0.509	1077	[41]
		0.859	674.7	Notre calcul
		0.84	677	[28]
		0.85	666.5	[29]
		0.86	676	[34]
		-	673.5	[35]
-	674	[36]		

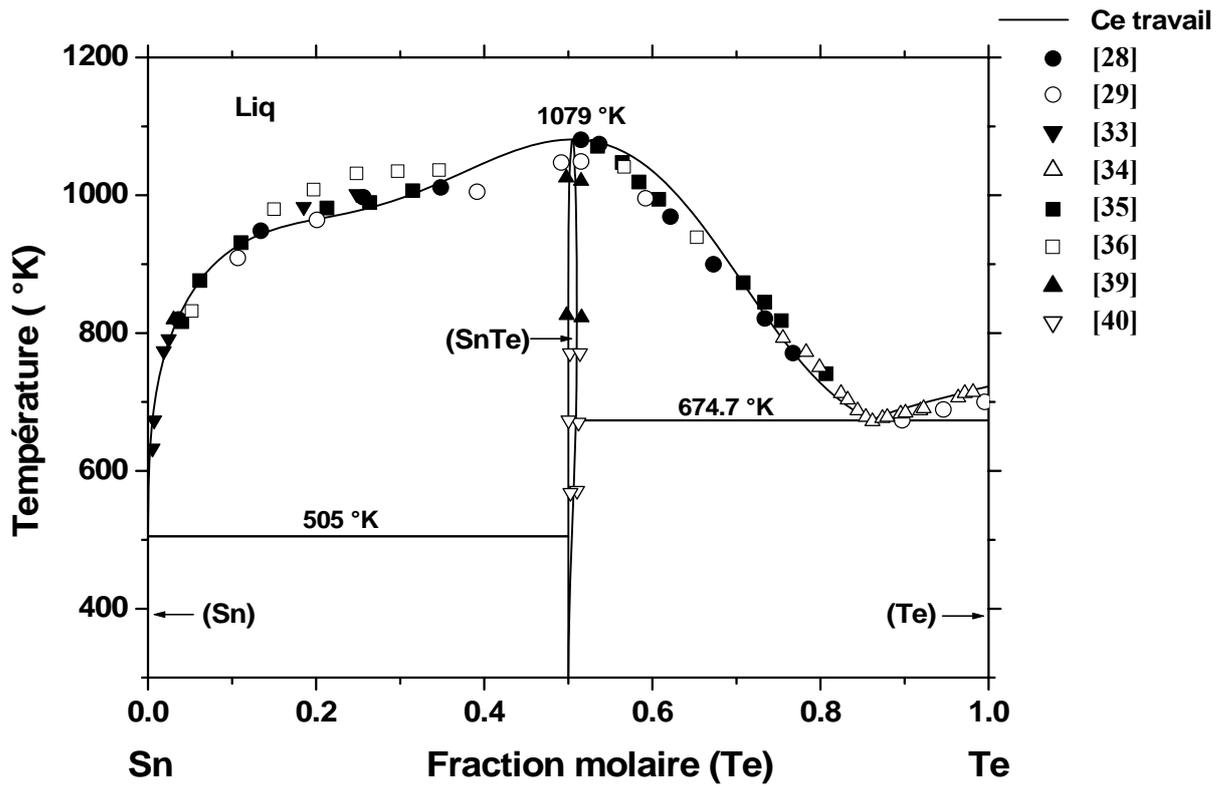


Figure IV.8 Diagramme de phases calculé du système Sn-Te comparé aux résultats expérimentaux.

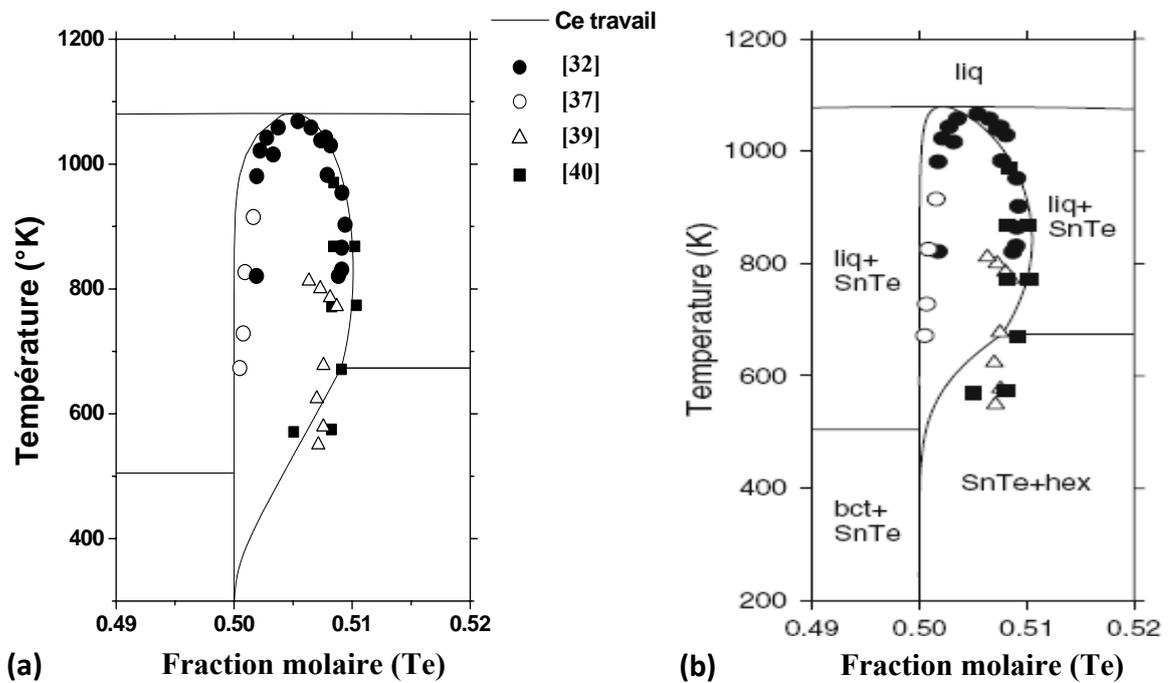
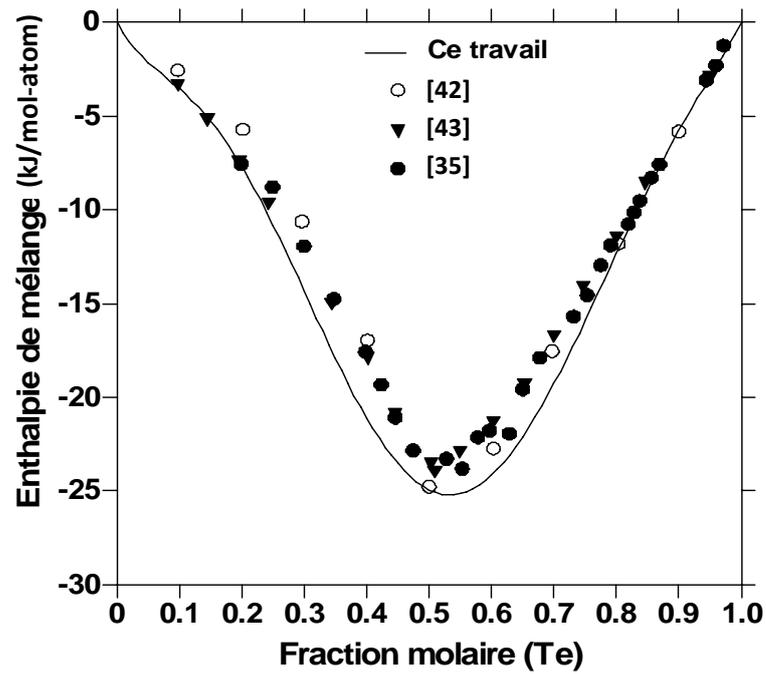
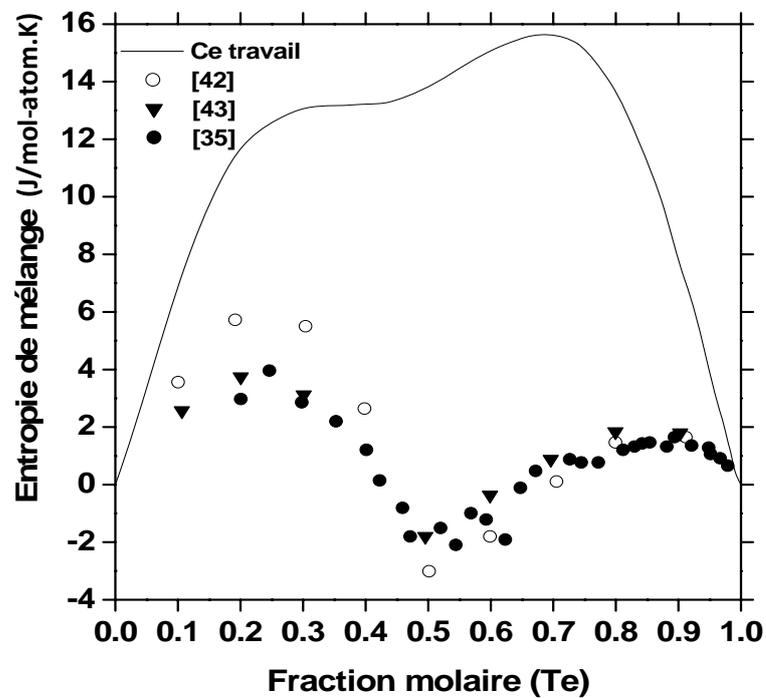


Figure IV.9 Domaine de solubilité de la phase (SnTe) calculé (a) dans ce travail et (b) par Liu et al [21], comparé aux données expérimentales.



**Figure IV.10** Enthalpie de mélange de la phase liquide calculée à 1100°K, et comparée aux données expérimentales. Les états de référence sont Sn liquide et Te liquide.



**Figure IV.11** Entropie de mélange de la phase liquide calculée à 1100°K, et comparée aux données expérimentales. Les états de référence sont Sn liquide et Te liquide.

**Tableau IV.9** Comparaison de l'enthalpie de formation standard du composé SnTe calculée par la présente modélisation avec celles obtenues expérimentalement [48-50], par référence aux éléments purs Sn (bct-A5) et Te (hexagonal-A8).

$\Delta H$ (kJ/mol-atom)	Températures (°K)	Références
-61.9	298	Notre calcul
-60.7	273	[48]
-59.4	298	[49]
-64.2	298	[50]

## IV.4 ÉTUDE DU SYSTÈME Mg-Ni

### IV.4.1 Données expérimentales

#### IV.4.1.1 Données de diagramme de phases

Voss [56] a été le premier chercheur qui a examiné le système de Mg-Ni par analyse thermique dans le domaine de composition  $0.04 < x_{Ni} < 0.98$ . Plus tard, Haughton et Payne [57] ont déterminé la température de liquidus plus précisément à la fin du côté riche en Mg ( $0 \leq x_{Ni} \leq 0,34$ ) par analyse thermique avec une grande pureté des éléments. Bagnoud et Feschotte [58] ont étudié le système en utilisant la DRX, la métallographie, l'EPMA et l'ATD. Micke et Ipsier [59] ont déterminé la pression de vapeur de magnésium dans le liquide de Mg-Ni dans le domaine de composition  $x_{Mg} > 0.65$  par la méthode isopiétique. Ils ont aussi obtenu la courbe de liquidus entre  $0.30 < x_{Ni} < 0.40$ . Selon ces études, il y a deux eutectiques et une réaction péritectique dans le système Mg-Ni. Deux composés intermétalliques ont été rapportés; le composé  $Mg_2Ni$  qui présente une décomposition péritectique à  $1033^\circ K$  d'une part et forme avec le magnésium un eutectique d'autre part, et le composé  $MgNi_2$  qui a une fusion congruente à  $(1420 \pm 3^\circ K)$ . Bagnoud et Feschotte [58] ont examiné le domaine d'homogénéité du  $MgNi_2$  et ont mentionné qu'il s'étend de 66.2 at. % Ni à 67.3 at. % Ni. Différents chercheurs ont rapporté des différentes solubilités entre les deux éléments d'extrémité. Parmi eux, Haughton et Payne [57] qui ont mentionné que la solubilité du Ni-cfc en Mg-hcp est inférieure à 0,04 mol % de Ni à  $773^\circ K$  et Merica et Waltenberg [60] ont rapporté que la solubilité du Mg-hcp en Ni-cfc est inférieure à 0,2 %

mol de Mg à 1373°K. Dans le présent travail, les solutions terminales ne sont pas considérées lors de l'optimisation, car les valeurs exactes ne sont pas données. Les données cristallographiques du système Mg-Ni sont présentées dans le tableau IV.10.

**Tableau IV.10** Caractéristiques cristallographiques des phases du système Mg-Ni [10].

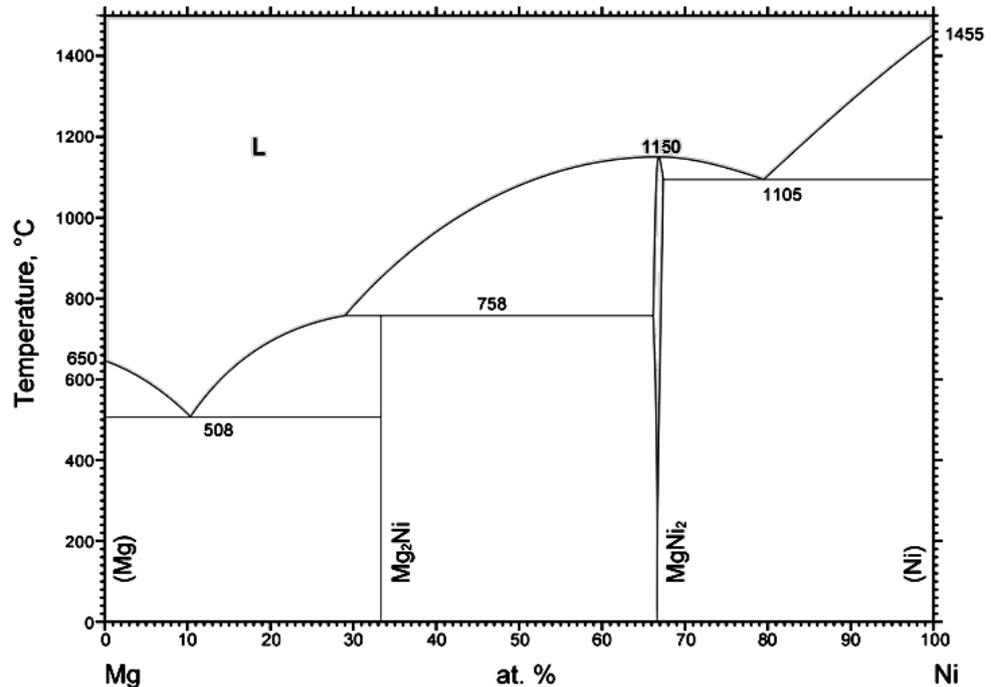
Phase	Composition de Te (at. %)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Designation de Strukturbericht	Prototype
(Mg)	0	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	A3	Mg
Mg <sub>2</sub> Ni	33.3	<i>hP18</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	C16 [61]	.....
(MgNi <sub>2</sub> )	66.2 à 67.3	<i>hP24</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	C36	MgNi <sub>2</sub>
(Ni)	100	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>	A1	Cu

#### IV.4.1.2 Données thermodynamiques

Sommer et al. [62] ont déterminé l'enthalpie de mélange par la calorimétrie à haute température à 980 et 1120 °K. Feufel et Sommer [63] ont mesuré l'enthalpie intégrale du mélange par la méthode colorimétrique à 1002°K et 1008°K. À partir de l'enthalpie intégrale du mélange mesurée par Feufel Sommer et [63], l'enthalpie partielle du mélange de Ni compris entre 2 et 17 % at. Ni a été dérivé par le procédé d'interception. Micke et Ipsier [59] ont obtenu l'enthalpie partielle du mélange de Mg dans le liquide par le procédé isopiéristique. Un accord raisonnable a été trouvé entre leurs résultats et ceux des Tkhai et Serebryakov [64] dans le domaine de composition  $x_{Ni} \leq 0,30$ . Hultgren et al. [65] ont également mesuré l'enthalpie partielle de Mg et leurs résultats sont nettement plus négatifs que ceux of Micke et Ipsier [60]. Hultgren et al. [65] et Sieben et Schmahl [66] ont mesuré l'activité thermodynamique de Mg et Ni à partir de la pression de vapeur de Mg. Micke et Ipsier [59] ont déterminé l'activité de Mg à plusieurs températures selon la méthode isopiéristique. Les résultats de Hultgren et al. [65] et Micke et Ipsier [59] révélaient être cohérent.

Les enthalpies de formation des composés MgNi<sub>2</sub> et Mg<sub>2</sub>Ni ont été mesurées par Sieben et al. [67], Smith et Christian [68], King et Kleppa [69], et Loukachenko et Eremenko [70]. Toutes ces données sont en accord raisonnable et seront comparées avec le travail actuel.

Le système Mg-Ni a fait l'objet de plusieurs modélisations [71-73], en utilisant le modèle quasi-chimique modifié pour la phase liquide. Mais dans ce travail, nous avons utilisé le modèle polynômial de Redlich-Kister [17] pour décrire le liquide. La figure IV.12 montre le diagramme de Mg-Ni pris de Massalski [10] et qui est basé sur les calculs de Nayeb-Hashemi et Clark [71].



**Figure IV.12** Diagramme de phases du système Mg-Ni rapporté par Massalski [10] avec les données expérimentales.

## IV.4.2 Modélisation thermodynamique

Les solutions terminales ne sont pas considérées lors de l'optimisation, car les valeurs exactes ne sont pas données. Donc elles ont été traitées comme des éléments purs ; Mg (hcp\_A3) et Ni (fcc\_A1).

### IV.4.2.1 Le liquide et le composé stœchiométrique Mg<sub>2</sub>Ni

La phase liquide a été modélisée comme une solution aléatoire par un seul sous-réseau, en utilisant le modèle polynômial de Redlich-Kister [17] pour définir l'énergie de

Gibbs molaire d'excès. Son énergie de Gibbs molaire est donc exprimée par l'équation (II.22).

Le composé  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  a été décrit comme un composé stœchiométrique. L'énergie de Gibbs de formation de ce composé a été exprimée comme une fonction linéaire de la température :

$$G^{\text{Mg}_2\text{Ni}} - \frac{2}{3} {}^oG_{\text{Mg}}^{\text{hcp}_A3} - \frac{1}{3} {}^oG_{\text{Ni}}^{\text{hcp}_A3} = a + b T \quad (\text{IV.13})$$

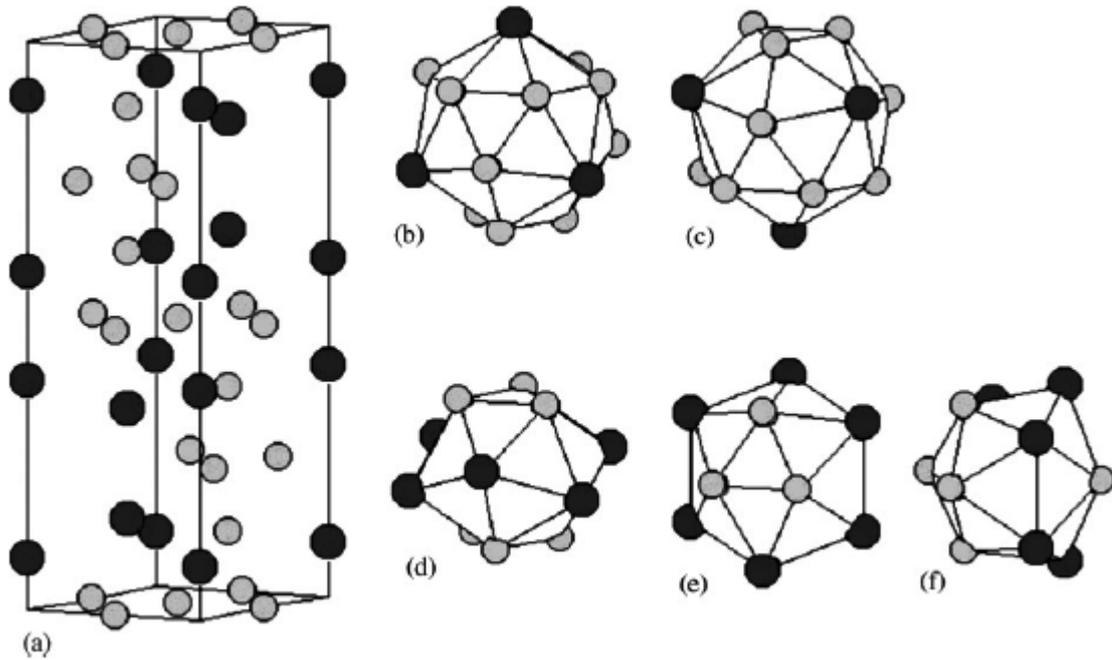
où  $a$  et  $b$  sont les variables à optimiser.

#### IV.4.2.2 Le composé non-stœchiométrique ( $\text{MgNi}_2$ )

Comme dans le cas des deux systèmes précédents, et pour la simplicité, la phase intermédiaire ( $\text{MgNi}_2$ ) est d'abord modélisée comme un composé stœchiométrique. Quand la description thermodynamique satisfaisante est obtenue, le modèle de la phase est changé à un modèle de sous-réseau plus convenable pour décrire son domaine de composition.

Hari Kumar et al. [74] ont mentionné que lorsqu'on utilise le modèle de sous-réseaux, on doit considérer deux aspects importants : les informations cristallographiques et le domaine de solubilité de la phase. Les caractéristiques de mélange sont relatives aux données concernant le domaine de l'homogénéité, et l'information cristallographique est principalement nécessaire pour décider le nombre de sous-réseaux à être utilisés et de l'attribution des espèces constitutives dans chacun d'entre eux [74]. Les données cristallographiques et l'occupation de sites pour la phase ( $\text{MgNi}_2$ ) ont été rassemblées par [75] et montrées dans le tableau IV.11, et le domaine d'homogénéité considéré est celui déterminé par Bagnoud et Feschotte [58].

Dans la maille unitaire de la phase  $\text{MgNi}_2$ , les atomes sont répartis entre les cinq sites de réseau distincts cristallographiquement 4:4:4:6:6 avec respectivement les nombres de coordination (CN) 16, 16, 12, 12, 12, comme indiqué dans la figure IV.13. Ici les plus grands atomes de Mg préfèrent les sites avec le CN élevé (16) tandis que les plus petits atomes de Ni préfèrent les sites du CN inférieure (12).



**Figure IV.13** Cellule unitaire (a), et la coordination des polyèdres pour les atomes Mg1 (b), Mg2 (c) (cercles noirs) et Ni1 (d), Ni2 (e), Ni3 (f) (cercles gris) dans la structure idéale de la phase ( $\text{MgNi}_2$ ).

**Tableau IV.11** Distribution atomique idéale dans la phase ( $\text{Mg Ni}_2$ ) [75].

Atomes	WP <sup>a</sup>	CN <sup>b</sup>	PS <sup>c</sup>	Position atomique			Fraction molaire	Combinaison de la fraction molaire
				X	Y	Z		
Mg1	4e	16	3m	0	0	0.09400	0.166	0.33
Mg2	4f	16	3m	1/3	2/3	0.84417	0.166	
Ni1	4f	12	3m	1/3	2/3	0.12524	0.166	0.67
Ni2	6g	12	2/m	1/2	0	0	0.250	
Ni3	6h	12	mm2	0.16429	0.32858	1/4	0.250	

<sup>a</sup> WP = Position de Wyckoff.

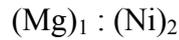
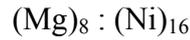
<sup>b</sup> CN = Nombre de Coordination.

<sup>c</sup> PS = Symétrie ponctuelle.

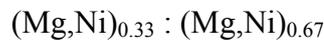
Une phase intermédiaire a généralement la stœchiométrie idéale où chaque sous-réseau est occupé avec seulement une espèce [76] constitutive. De là, d'abord, le modèle de sous-réseaux pour la phase de Laves  $MgNi_2$  peut être représenté comme cinq sous-réseaux :



Selon Hari Kumar et Wollants [76] le nombre de sous-réseaux peut être réduit en groupant ensemble les sous-réseaux qui ont des caractéristiques cristallographiques similaires tels que le critère de même symétrie ponctuelle (PS) et / ou le même nombre de coordination (CN). Comme la version simplifiée est plus pratique d'un point de vue de la modélisation, les sous-réseaux de Mg1 et Mg2 sont combinés, car ils ont les critères de même nombre de coordination et symétrie ponctuelle, et considérés en sous-réseau 1 avec la fraction molaire 0,33. De même, les sous-réseaux de Ni1, Ni2 et Ni3 sont combinés en sous-réseau 2, car ils ont le même nombre de coordination, avec la fraction molaire 0.67.



Ce modèle représente la stœchiométrie de la phase ( $MgNi_2$ ), correspondant à la composition  $x_{Ni}=0.67$ . En réalité, pour obtenir un écart de cette stœchiométrie certains sous-réseaux doivent être autorisés à se mélanger. La présence de défauts de structure dans certains sites du réseau peut provoquer le mélange des espèces dans un ou plusieurs sous-réseaux pour la phase qui a un domaine d'homogénéité étroit [76]. Pour modéliser le domaine d'homogénéité étroit de la phase ( $MgNi_2$ ), la substitution d'atomes d'antistructure de Ni dans le premier sous-réseau et des atomes d'antistructure de Mg dans le second sous-réseau est considérée comme le seul défaut dans cette étude :



Ce modèle de deux sous-réseaux couvre le domaine de composition entier,  $0 \leq x_{Ni} \leq 1$ , et donc le domaine d'homogénéité de  $0.665 \leq x_{Ni} \leq 0.676$  pourrait être obtenu pour la phase ( $MgNi_2$ ) en utilisant ce modèle. L'énergie de Gibbs molaire de la phase ( $MgNi_2$ ) peut être écrite par l'équation (III.8) avec :

$$\begin{aligned} {}^{ref}G^{(MgNi_2)} = & y_{Mg}^1 y_{Ni}^2 {}^0G_{Mg:Ni}^{(MgNi_2)} + y_{Mg}^1 y_{Mg}^2 {}^0G_{Mg:Mg}^{(MgNi_2)} + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 {}^0G_{Ni:Ni}^{(MgNi_2)} \\ & + y_{Ni}^1 y_{Mg}^2 {}^0G_{Ni:Mg}^{(MgNi_2)} \end{aligned} \quad (IV. 14a)$$

$$\begin{aligned}
 id_G^{(MgNi_2)} &= 0.33RT(y_{Mg}^1 \ln y_{Mg}^1 + y_{Ni}^1 \ln y_{Ni}^1) \\
 &\quad + 0.67RT(y_{Mg}^2 \ln y_{Mg}^2 + y_{Ni}^2 \ln y_{Ni}^2)
 \end{aligned} \tag{IV. 14b}$$

$$\begin{aligned}
 ex_G^{(MgNi_2)} &= y_{Mg}^1 y_{Ni}^1 y_{Mg}^2 \sum_{\nu} v_{L_{Mg,Ni:Mg}}^{(MgNi_2)} (y_{Mg}^1 - y_{Ni}^1)^{\nu} \\
 &\quad + y_{Mg}^1 y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 \sum_{\nu} v_{L_{Mg,Ni:Ni}}^{(MgNi_2)} (y_{Mg}^1 - y_{Ni}^1)^{\nu} \\
 &\quad + y_{Mg}^1 y_{Mg}^2 y_{Ni}^2 \sum_{\nu} v_{L_{Mg:Mg,Ni}}^{(MgNi_2)} (y_{Mg}^2 - y_{Ni}^2)^{\nu} \\
 &\quad + y_{Ni}^1 y_{Mg}^2 y_{Ni}^2 \sum_{\nu} v_{L_{Ni:Mg,Ni}}^{(MgNi_2)} (y_{Mg}^2 - y_{Ni}^2)^{\nu}
 \end{aligned} \tag{IV. 14c}$$

où  $y_i^1$  et  $y_i^2$  sont respectivement les fractions de sites de l'élément  $i$  dans le premier et le deuxième sous-réseau. Le terme  ${}^oG_{i:j}^{(MgNi_2)}$  représente l'énergie de Gibbs des composés stœchiométriques  $i:j$  définis par ce modèle. Les paramètres  $v_{L_{i,j:k}}^{(MgNi_2)}$  et  $v_{L_{k:i,j}}^{(MgNi_2)}$  représentent respectivement l'interaction de l'ordre  $\nu$  entre les éléments Mg et Ni dans le premier et le deuxième sous-réseau.

### IV.4.3 Optimisation

Toutes les données diagrammatiques mentionnées précédemment sont utilisées dans l'optimisation sauf quelques points de données de Voss [56] dans la gamme de composition ( $x_{Ni} > 60\%$  at.), en raison du manque de cohérence avec le diagramme de phase entier. De plus, ses valeurs de liquidus entre 30 et 60 sont beaucoup plus élevées que les valeurs d'autres chercheurs [57, 59].

Lors de l'optimisation, l'enthalpie de mélange rapportée par Sommer et al. [62] et Feufel et Sommer [63], les enthalpies de formation des composés  $MgNi_2$  et  $Mg_2Ni$  obtenues par Loukachenko et Eremenko [70] sont utilisées. Elles peuvent être considérées comme les plus fiables car ils ont utilisé la méthode de la f.é.m. et leurs résultats sont relativement plus récents et compatibles avec d'autres résultats expérimentaux.

Les énergies de Gibbs de formation des corps purs Mg et Ni dans la structure C36 ne sont pas disponibles. Nous avons les fixé tout au long de l'optimisation, conformément au raisonnement donné par [24, 25 et 26], à la valeur 5000 J/mol-atom.

$${}^oG_{Mg:Mg}^{(MgNi_2)} - {}^oG_{Mg}^{hcp-A3} = 5000 \text{ J/mol-atom} \quad (IV.15)$$

$${}^oG_{Ni:Ni}^{(MgNi_2)} - {}^oG_{Ni}^{fcc-A1} = 5000 \text{ J/mol-atom} \quad (IV.16)$$

De plus, pour les modèles où les deux éléments peuvent occuper deux sous-réseaux, une contrainte supplémentaire attribue une valeur à l'énergie de Gibbs de formation du composé métastable NiMg<sub>2</sub> [77]. Le domaine de stabilité de la phase de Laves étudiée n'étant pas très étendu, nous avons suivi l'hypothèse qu'elle présente des défauts du type Wagner-Schottky [55]. L'énergie de Gibbs de formation du composé NiMg<sub>2</sub> a donc été exprimée par la relation suivante, similaire à celle introduite par l'équation (IV.40) lors de la comparaison du modèle en sous-réseaux avec le modèle de Wagner-Schottky [55] :

$${}^oG_{Ni:Mg}^{(MgNi_2)} = {}^oG_{Mg:Mg}^{(MgNi_2)} + {}^oG_{Ni:Ni}^{(MgNi_2)} - {}^oG_{Mg:Ni}^{(MgNi_2)} \quad (IV.17)$$

En conséquence, Seule l'énergie de Gibbs de formation du composé stœchiométrique stable est-elle optimisée. Elle est exprimée en fonction linéaire de la température par :

$${}^oG_{Mg:Ni}^{(MgNi_2)} - 0.33 {}^oG_{Co}^{hcp-A3} - 0.67 {}^oG_{Sc}^{fcc-A1} = a' + b' T \quad (IV.18)$$

Pour minimiser le nombre de paramètres, il a été supposé que les paramètres d'interactions sont indépendants de sous-réseau et de l'occupation de l'autre sous-réseau.

$${}^vL_{Mg,Ni:Mg}^{(MgNi_2)} = {}^vL_{Mg,Ni:Ni}^{(MgNi_2)} = {}^vL_{Mg,Ni:*}^{(MgNi_2)} \quad (IV.19)$$

$${}^vL_{Mg:Mg,Ni}^{(MgNi_2)} = {}^vL_{Ni:Mg,Ni}^{(MgNi_2)} = {}^vL_{*:Mg,Ni}^{(MgNi_2)} \quad (IV.20)$$

Comme une première étape de l'optimisation du système Mg-Ni, la tentative était d'obtenir un ensemble de paramètres de modèle pour tous les phases, en une seule opération, en supposant la phase (MgNi<sub>2</sub>) comme un composé stœchiométrique MgNi<sub>2</sub>. Une fois tous les équilibres ont été calculés avec succès, le modèle de la phase (MgNi<sub>2</sub>) a ensuite été changé au modèle en sous-réseaux décrit dans la section précédente, avec les paramètres pour les autres phases étant fixés. Lors de la dernière, une optimisation de tous les

paramètres thermodynamiques a été réalisée simultanément en tenant compte de toutes les données sélectionnées pour assurer le bon ajustement.

Pour la bonne reproduction des données, les polynômes de Redlich-Kister utilisés de l'énergie de Gibbs d'excès ont été réduits à l'ordre 1 pour la phase liquide ( ${}^0L$  et  ${}^1L$ ) et à l'ordre 0 pour la phase ( $MgNi_2$ ). Les termes d'interaction intervenant dans ces polynômes ont été donnés en fonction linéaire de la température par :

$${}^vL^\varphi = a_v + b_v T \quad (IV.21)$$

où  $a'$ ,  $b'$ ,  $a_v$  et  $b_v$  sont les coefficients qui ont été optimisés, à partir les données expérimentales de la littérature.

#### IV.4.4 Résultats et discussion

Les valeurs optimisées des paramètres d'excès de la modélisation présente sont regroupées pour toutes les phases du système Mg-Ni dans le tableau IV.12. La bonne cohérence obtenue pour l'ensemble des informations expérimentales diagrammatiques considérées peut être observée à partir du diagramme de phases calculé (figure IV.14) et par le tableau comparatif pour les différentes réactions invariantes (tableaux IV.13). L'agrandissement du diagramme autour de la phase ( $MgNi_2$ ) (figure IV.15) montre l'accord satisfaisant du domaine de solubilité calculé avec les données expérimentales disponibles.

L'enthalpie de mélange du liquide calculée à 1008°K, par référence à Mg liquide et Ni liquide, apparaît sur la figure IV.16 montre un très bon accord avec les mesures de Feufel et Sommer [63]. Elle montre également un accord raisonnable avec ceux de Sommer et al. [62]. La figure IV.17 représente les enthalpies partielles de mélange des deux constituants calculées à 1000°K. L'enthalpie partielle de Ni montre le très bon accord avec les résultats de Feufel et Sommer [63]. Il y a aussi un bon accord d'enthalpie de mélange de Mg avec les résultats de Hultgren et al. [65] et Micke et Ipsier [59].

L'activité de Mg et de Ni liquide calculé à 1073°K est représenté sur la figure IV.18. L'activité calculée de Mg montre un bon accord avec les données expérimentales de Hultgren et al. [65] et Micke et Ipsier [59]. Pour l'activité de Ni, cependant, pas beaucoup de résultats expérimentaux sont rapportés dans la littérature. L'activité calculée de Ni montre un bon accord avec les données de Hultgren et al. [65]. On remarque que malgré qu'on n'a pas

utilisé les données expérimentales des enthalpies partielles de mélange et des activités dans l'optimisation, les résultats du calcul étaient satisfaisants. On constate également, pour toutes ces grandeurs thermodynamiques du liquide dérivées de nos résultats, une bonne cohérence avec les résultats obtenus par Islam et Medraj [73] qui ont utilisé le modèle quasi-chimique modifié.

L'enthalpie et l'entropie de formation calculées à la température ambiante des deux composés intermétalliques  $MgNi_2$  et  $Mg_2Ni$  sont listées dans le tableau IV.14. Elles sont en excellent accord avec les résultats de Loukachenko et Eremenko [70]. Ils ont obtenu les valeurs en utilisant la f.é.m. avec une cellule galvanique de sels fondus. D'autre part, l'enthalpie et l'entropie de formation du composé  $MgNi_2$  montrent l'accord raisonnable, tandis que celles du composé  $Mg_2Ni$  montrent le bon accord avec les travaux de Feufel et Sommer [63] et Smith et Christian [68] qui ont utilisé respectivement la calorimétrie de solution et la méthode de vapeur d'effusion Knudsen. Toutefois, si l'énergie de Gibbs de formation du composé  $MgNi_2$  est considérée, l'écart par rapport aux résultats expérimentaux de Smith et Christian [68] est moins important que l'on peut voir dans le tableau IV.14.

**Tableau IV.12** Paramètres optimisés de la phase liquide et les phases intermétalliques dans le système Mg-Ni <sup>a</sup>.

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques
Liquide	$(Mg,Ni)_1$	${}^0L^{Liq} = +92351 - 34.827 T$ ${}^1L^{Liq} = -33552 - 12.371 T$
$Mg_2Ni$	$(Mg,Ni)_{0.67}(Mg,Ni)_{0.33}$	$G_{Mg:Ni}^{(Mg_2Ni)} - 0.67 G_{Mg}^{SER} - 0.33 G_{Ni}^{SER} = -16063 + 5.388 T$
$(MgNi_2)$	$(Mg,Ni)_{0.33}(Mg,Ni)_{0.67}$	$G_{Mg:Ni}^{(MgNi_2)} - 0.33 G_{Mg}^{SER} - 0.67 G_{Ni}^{SER} = -21321 + 6.596 T$ $G_{Ni:Mg}^{(MgNi_2)} - 0.33 G_{Ni}^{SER} - 0.67 G_{Mg}^{SER} = +31321 - 6.596 T$ $G_{Mg:Mg}^{(MgNi_2)} - G_{Mg}^{SER} = +5000$ $G_{Ni:Ni}^{(MgNi_2)} - G_{Ni}^{SER} = +5000$ ${}^0L_{Mg,Ni:*}^{(MgNi_2)} = +10520$ ${}^0L_{*:Mg,Ni}^{(MgNi_2)} = +11000$

<sup>a</sup> en J/mol-atom; Température (T) en Kelvin.

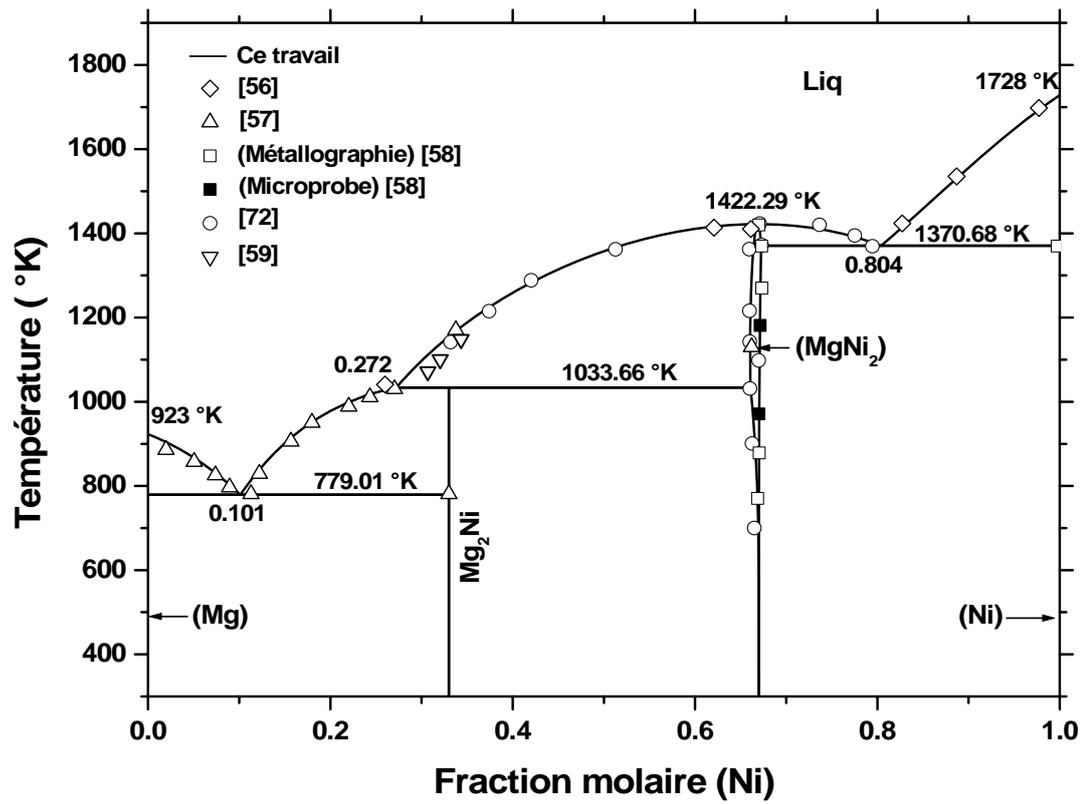


Figure IV.14 Diagramme de phases calculé du système Mg-Ni avec les données rapportées dans la littérature.

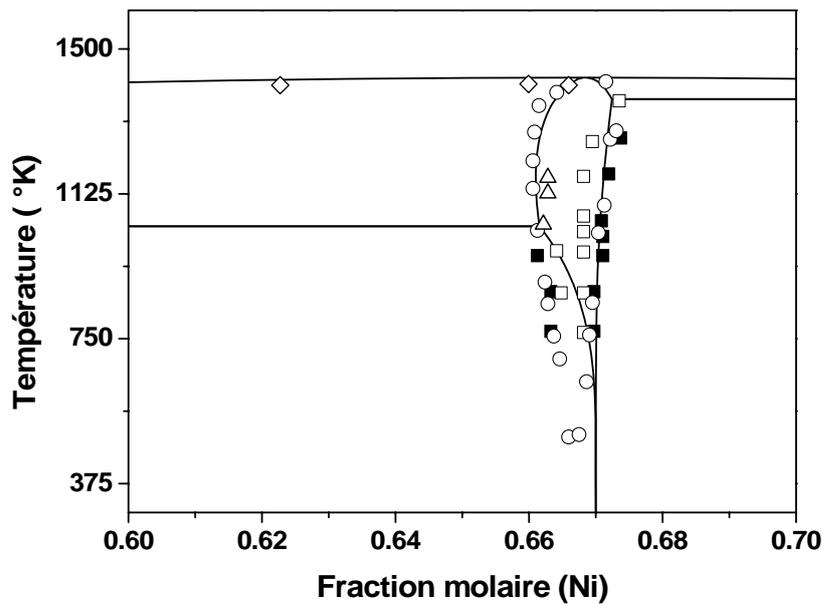
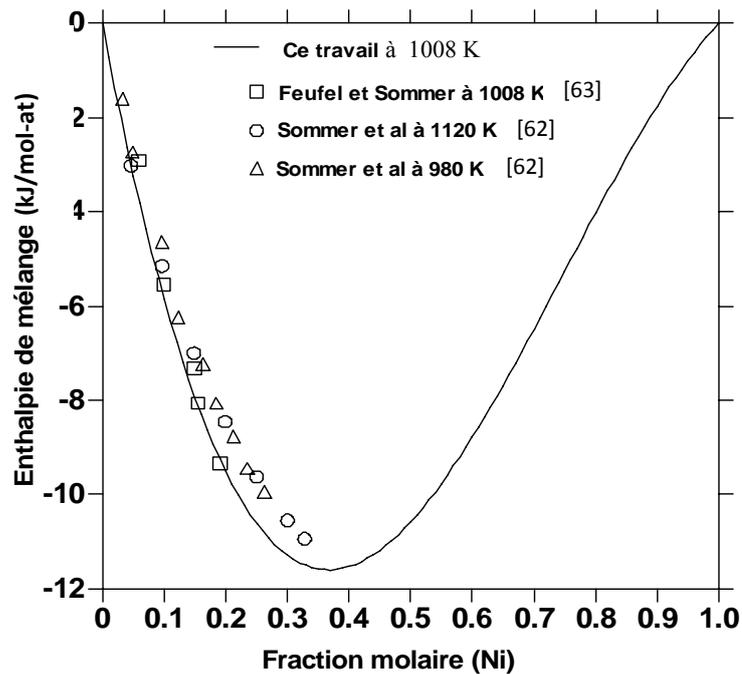


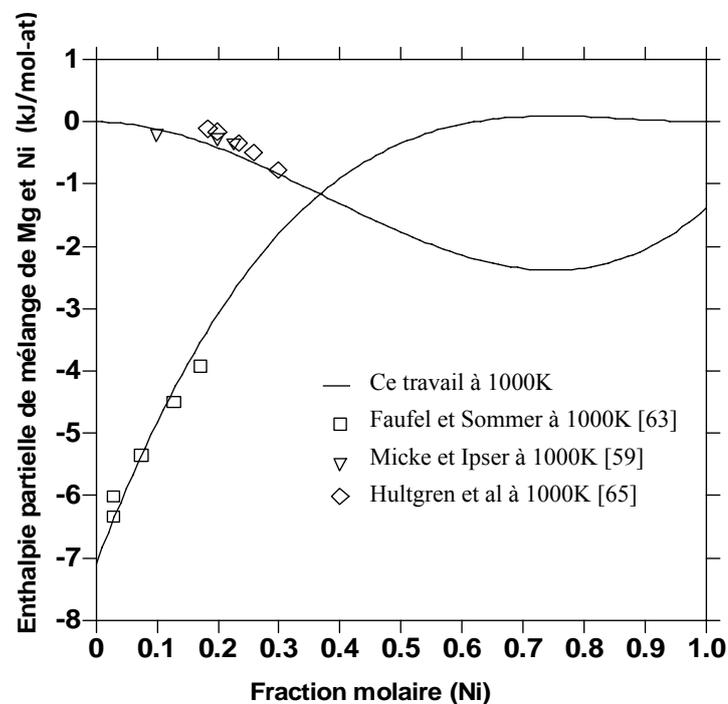
Figure IV.15 Domaine d'homogénéité de la phase  $(MgNi_2)$  calculé, comparé aux données expérimentales.

**Tableau IV.13** Équilibres invariants calculés par la présente modélisation comparativement avec les valeurs expérimentales pour le système Mg-Ni.

Type de réaction	Réaction invariante	Compositions des phases respectives ( $x_{Ni}$ )			Température (°K)	Référence
Eutectique	Liq ↔ Mg(hcp) + Mg <sub>2</sub> Ni	0.113	0	0.33	781.0	[57]
		-	0	0.33	779.0	[58]
		0.176	0	0.33	785.0	[56]
		0.101	0	0.33	779.01	Ce travail
Péritectique	Liq + (MgNi <sub>2</sub> ) ↔ Mg <sub>2</sub> Ni	0.290	0.667	0.33	1033.0	[57]
		-	0.662	0.33	1033.0	[58]
		0.260	0.667	0.33	1041.0	[56]
		0.272	0.661	0.33	1033.66	Ce travail
Congruente	Liq ↔ (MgNi <sub>2</sub> )	0.67			1420±3	[58]
		0.67			1422.29	Ce travail
Eutectique	Liq ↔ Ni(cfc) + (MgNi <sub>2</sub> )	-	1	0.673	1370	[58]
		0.772	1	0.667	1377	[58]
		0.804	1	0.672	1370.68	Ce travail



**Figure IV.16** Enthalpie de mélange du liquide calculée à 1008°K, comparée aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature (états de références : Mg liquide et Ni liquide).



**Figure IV.17** Enthalpies partielles de mélange de Mg et Ni Calculées à 1000°K, comparées aux résultats expérimentaux (états de références : Mg liquide et Ni liquide).

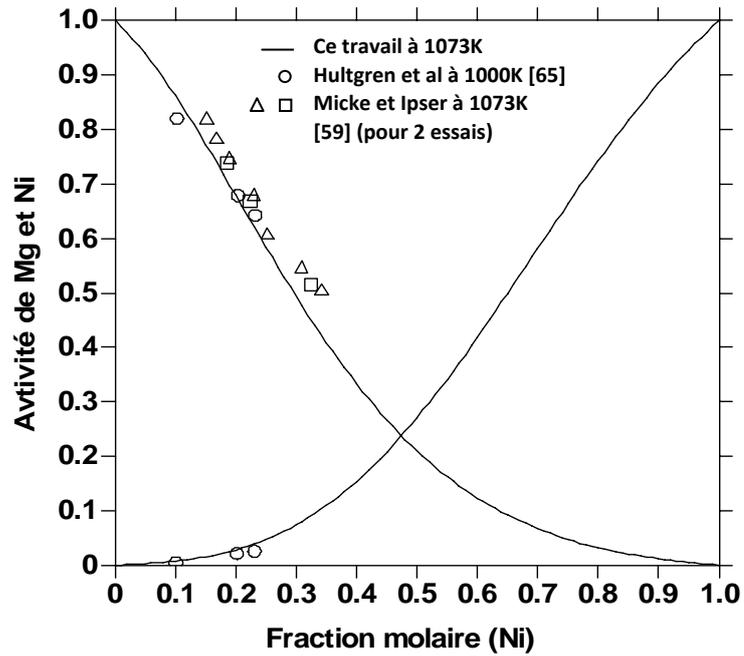


Figure IV.18 Activités de Mg et Ni calculées à 1073°K, comparées aux résultats expérimentaux (états de références : Mg liquide et Ni liquide).

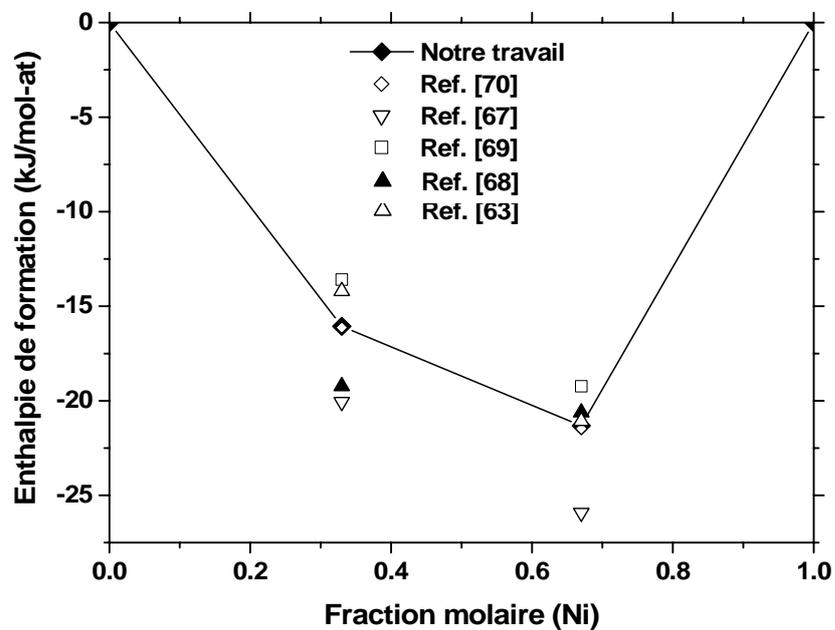


Figure IV.19 Enthalpies de formation standards calculées à 298°K des composés intermétalliques du système Mg-Ni, par référence au Mg (hcp\_A3) et Ni (cfc\_A1).

**Tableau IV.14** Enthalpies et Entropies de formation standard des composés  $Mg_2Ni$  et  $MgNi_2$  calculées dans cette étude comparées avec les données rapportées dans la littérature [63, 67-70].

$Mg_2Ni$			$MgNi_2$			Référence
$(\Delta H_f)$ (kJ/mol-atom)	$(\Delta S_f)$ (kJ/mol-atom. K)	$(\Delta G_f)$ (kJ/mol-atom)	$(\Delta H_f)$ (kJ/mol-atom)	$(\Delta S_f)$ (kJ/mol-atom. K)	$(\Delta G_f)$ (kJ/mol-atom)	
-16.06	- 5.39	-14.59	-21.32	-6.60	-19.52	Ce travail
-16.13	-4.96	-14.78	-21.47	-6.65	-19.65	[70]
-20.06	-9.20	-17.54	-25.92	-10.89	-22.95	[67]
-13.59	-	-	-19.23	-	-	[69]
-19.23	-4.32	-18.05	-20.62	-2.79	-19.86	[68]
-14.20	-	-	-21.073	-	-	[63]

États de références : Mg (hcp\_A3) et Ni (cfc\_A1).

## IV.5 ÉTUDE DU SYSTÈME Co-Sc

Les alliages à base de cobalt ont des applications importantes dans de nombreux domaines, tels que les matériaux magnétiques et les matériaux potentiels à hautes températures [78, 79]. Surtout, la classe de composés à base de cobalt avec des éléments des terres rares qui a un intérêt particulier en raison de leurs propriétés magnétiques exceptionnelles [80]. Les équilibres de phases dans les systèmes d'alliages à base de cobalt sont d'une importance pour le design de nouveaux alliages à base de cobalt. Dans le présent travail, comme une partie de la base de données thermodynamiques sur les alliages à base de Co, la description thermodynamique du système Co-Sc a été effectuée en combinant les données expérimentales avec la méthode CALPHAD [5].

### IV.5.1 Données de la littérature

Le système Co-Sc est composé de quatre solutions solides terminales ( $\epsilon Co$ ,  $\alpha Co$ ,  $\alpha Sc$  et  $\beta Sc$ ), et quatre composés intermétalliques ( $Co_2Sc$ ,  $CoSc$ ,  $CoSc_2$ , et  $CoSc_3$ ). Le diagramme de phases du système Co-Sc dans Massalski [28], montré dans la figure IV.20, a été redessiné par Moffatt [81] en basant sur les travaux de Markiv et al. [82]. Ce dernier a examiné les équilibres de phases dans le domaine de composition de 0 à 80% at. Sc. La ligne

de liquidus a été établie avec une ligne pointillée dans le diagramme original, mais par la suite elle a été déterminée par des mesures d'ATD. Les informations cristallographiques des phases stables du système Co-Sc sont listées dans le tableau IV.15.

Les données thermochimiques expérimentales du système Co-Sc sont plutôt limitées. Selhaoui et Kleppa [83] ont déterminé les enthalpies de formation standard des phases  $\text{Co}_2\text{Sc}$  et  $\text{CoSc}_2$  à 298°K à partir les états de référence  $\epsilon\text{Co}$  et  $\alpha\text{Sc}$  par calorimétrie de synthèse directe. Miedema [84] a également calculé l'enthalpie de formation standard de la phase  $\text{CoSc}$  à 298°K en utilisant son modèle semi-empirique. Esin et al. [85] ont mesuré l'enthalpie de mélange du liquide de 15 at. % Sc à 1873°K.

Liu et al [86] ont récemment évalué les propriétés thermodynamiques de ce système par la méthode CALPHAD, en basant sur le diagramme de Massalski [10].

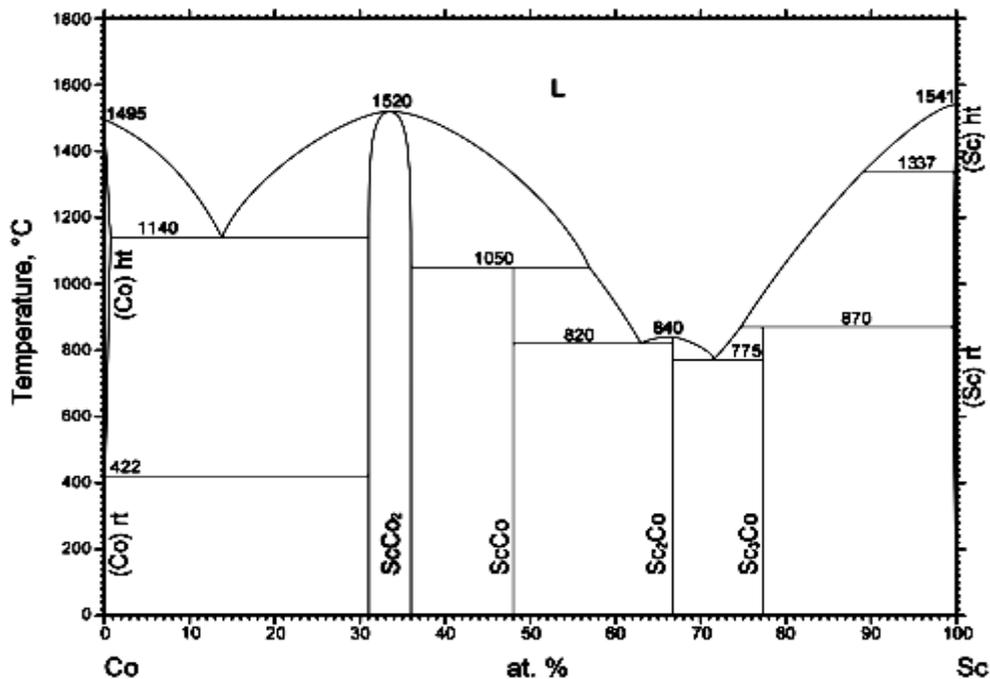


Figure IV.20 Diagramme de phases du système Co-Sc rapporté par Massalski [10].

**Tableau IV.15** Données cristallographiques du système Co-Sc [10].

Phase	Composition Sc (at. %)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Designation de Strukturbericht	Prototype
( $\alpha$ Co)	0 à 0.6	<i>cF4</i>	<i>Fm <math>\bar{3}m</math></i>	A1	Cu
( $\epsilon$ Co)	0	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	A3	Mg
(Co <sub>2</sub> Sc)	31 à 36	<i>cF24</i>	<i>Fd <math>\bar{3}m</math></i>	C15	Cu <sub>2</sub> Mg
CoSc	48	<i>cP2</i>	<i>Pm <math>\bar{3}m</math></i>	B2	CsCl
CoSc <sub>2</sub>	66.7	<i>tI12</i>	<i>LA/mcm</i>	C16	Al <sub>2</sub> Cu
CoSc <sub>3</sub>	77.3	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	...	...
( $\beta$ Sc)	100	<i>cI2</i>	<i>Im <math>\bar{3}m</math></i>	A2	W
( $\alpha$ Sc)	99.7 à 100	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	A3	Mg

## IV.5.2 Modélisation thermodynamique

### IV.5.2.1 Phase liquide et solutions terminales

Les énergies de Gibbs des phases présentes dans le système Co-Sc ont été modélisées en utilisant des modèles en sous-réseaux appropriés. La phase liquide a été modélisée comme une solution aléatoire par un seul sous-réseau. Les solutions solides terminales (c.c., c.f.c., ou h.c.p.) ont été modélisées en utilisant un modèle à deux sous-réseaux (Co, Sc)<sub>1</sub>(Va)<sub>r</sub>. Dans ce modèle le premier sous-réseau représente les espèces de substitution telles que Co, Sc et le deuxième représente les espèces interstitielles telles que les sites vacants Va. La quantité r est le nombre relatif de sites dans le sous-réseau interstitiel, qui est 3 pour c.c., 1 pour c.f.c. et 0.5 pour h.c.p. Pour toutes ces phases ; le liquide et les solutions solides terminales ; l'énergie de Gibbs molaire de mélange est exprimée par l'équation (II.22). D'autre part, le cobalt ayant des propriétés magnétiques, une contribution magnétique est ajoutée à l'énergie de Gibbs molaire des phases cubiques à faces centrées et hexagonales compactes. Cette contribution est définie par la relation (II.2). La température critique et le moment magnétique moyen par atome utilisés par cette expression sont donnés par les équations (II.23) et (II.24).

### IV.5.2.2 Les phases stœchiométriques CoSc, CoSc<sub>2</sub> et CoSc<sub>3</sub>

Les composés CoSc, CoSc<sub>2</sub>, et CoSc<sub>3</sub> ont été décrits comme des composés stœchiométriques. L'énergie de Gibbs de formation du composé Co<sub>a</sub>Sc<sub>b</sub> a été exprimée comme une fonction linéaire de la température :

$${}^oG_{Co_aSc_b} - \frac{a}{a+b} {}^oG_{Co}^{hcp-A3} - \frac{b}{a+b} {}^oG_{Sc}^{hcp-A3} = a + b T \quad (IV.23)$$

où  $a$  et  $b$  sont les coefficients à optimiser pour chaque composé.

### IV.5.2.3 La phase non-stœchiométrique (Co<sub>2</sub>Sc)

Initialement, comme les autres phases non-stœchiométriques dans les systèmes précédents, la phase de Laves (Co<sub>2</sub>Sc) a été modélisée comme un composé stœchiométrique, puis a été traitée par un modèle de sous-réseaux.

La modélisation du domaine de solubilité d'une phase non-stœchiométrique exige deux types d'informations ; les données cristallographiques et le domaine d'homogénéité, comme il a été mentionné précédemment dans la section IV.6.2. Les données cristallographiques et l'occupation de sites pour la phase (Co<sub>2</sub>Sc) sont résumées dans les tableaux IV.15 et IV.16.

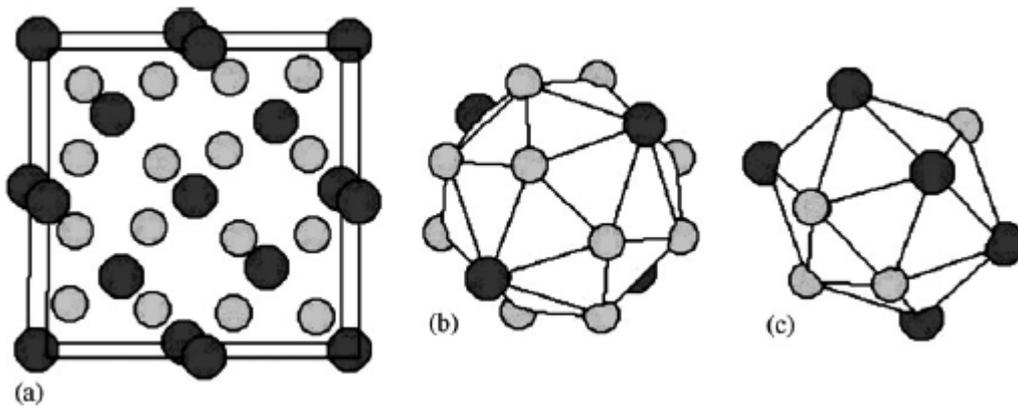
**Tableau IV.16** Distribution atomique idéale dans la phase (Co<sub>2</sub>Sc) [87].

Atomes	WP <sup>a</sup>	CN <sup>b</sup>	PS <sup>c</sup>	Position atomique			Fraction molaire
				X	Y	Z	
Co	16d	12	-	0.625	0.625	0.625	0.67
Sc	8a	16	-	0	0	0	0.33

<sup>a</sup> WP = Position de Wyckoff.

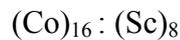
<sup>b</sup> CN = Nombre de Coordination.

<sup>c</sup> PS = Symétrie ponctuelle.

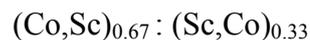
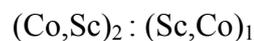
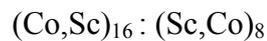


**Figure IV.21** Cellule unitaire (a), et la coordination des polyèdres des atomes Sc (b) (cercles noirs) et Co (c) (cercles gris) dans la structure idéale de la phase  $(Co_2Sc)$ .

Les données cristallographiques indiquent que la maille unitaire de la phase  $(Co_2Sc)$  possède 24 positions atomiques; 16 pour Co et 8 pour les atomes de Sc comme il est indiqué dans la figure IV.21. C'est pourquoi le modèle de sous-réseaux direct basé sur les données cristallographiques est :



Ce modèle représente la stœchiométrie de la phase  $(Co_2Sc)$ , correspondant à la composition  $x_{Sc}=0.33$ . Pour obtenir un écart de cette stœchiométrie, le mélange des constituants est appliqué. Le mélange d'atomes d'antistructure de Sc dans le premier sous-réseau et d'atomes d'antistructure de Co dans le deuxième sous-réseau est appliqué. Ainsi le modèle est représenté comme suit :



Ce modèle couvre le domaine de composition  $0 \leq x_{Sc} \leq 1$  et, bien sûr, comprend le domaine d'homogénéité de  $0,31 \leq x_{Sc} \leq 0,36$ .

Selon le formalisme des sous-réseaux, l'énergie de Gibbs molaire de la phase  $(Co_2Sc)$  peut être écrite par l'équation (III.8) avec :

$$\begin{aligned} \text{ref } G^{(Co_2Sc)} &= y_{Co}^1 y_{Sc}^2 {}^0G_{Co:Sc}^{(Co_2Sc)} + y_{Co}^1 y_{Co}^2 {}^0G_{Co:Co}^{(Co_2Sc)} + y_{Sc}^1 y_{Sc}^2 {}^0G_{Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} \\ &\quad + y_{Sc}^1 y_{Co}^2 {}^0G_{Sc:Co}^{(Co_2Sc)} \end{aligned} \quad (\text{IV.24a})$$

$$\text{id } G^{(Co_2Sc)} = 0.67RT(y_{Co}^1 \ln y_{Co}^1 + y_{Sc}^1 \ln y_{Sc}^1) + 0.33RT(y_{Co}^2 \ln y_{Co}^2 + y_{Sc}^2 \ln y_{Sc}^2) \quad (\text{IV.24b})$$

$$\begin{aligned} \text{ex } G^{(Co_2Sc)} &= y_{Co}^1 y_{Sc}^1 y_{Co}^2 \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Co,Sc:Co}^{(Co_2Sc)} (y_{Co}^1 - y_{Sc}^1)^{\nu} + y_{Co}^1 y_{Sc}^1 y_{Sc}^2 \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Co,Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} (y_{Co}^1 - y_{Sc}^1)^{\nu} \\ &\quad + y_{Co}^1 y_{Co}^2 y_{Sc}^2 \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Co:Co,Sc}^{(Co_2Sc)} (y_{Co}^2 - y_{Sc}^2)^{\nu} + y_{Sc}^1 y_{Co}^2 y_{Sc}^2 \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{Sc:Co,Sc}^{(Co_2Sc)} (y_{Co}^2 - y_{Sc}^2)^{\nu} \end{aligned} \quad (\text{IV.24c})$$

où  $y_i^1$  et  $y_i^2$  sont respectivement les fractions de sites de l'élément  $i$  dans le premier et le deuxième sous-réseau. Le terme  ${}^0G_{i:j}^{(Co_2Sc)}$  représente l'énergie de Gibbs des composés stœchiométriques  $i:j$  définis par ce modèle. Les paramètres  ${}^{\nu}L_{i,j:k}^{(Co_2Sc)}$  et  ${}^{\nu}L_{k:i,j}^{(Co_2Sc)}$  représentent respectivement l'interaction de l'ordre  $\nu$  entre les éléments Co, Sc dans le premier et le second sous-réseau.

### IV.5.3 Optimisation

Nous avons utilisé dans l'optimisation thermodynamique de ce système toutes les données expérimentales du diagramme de phases [10, 82] et thermodynamiques indiquées dans la section IV.5.1.

L'énergie de Gibbs de formation des corps purs Co et Sc dans la structure C15 a été considérée identique à celle de la structure cubique à faces centrées A1. Nous avons fixé ces valeurs tout au long de l'optimisation :

$${}^0G_{Co:Co}^{(Co_2Sc)} = {}^0G_{Co:Co}^{cfc\_A1} \quad (\text{IV.25})$$

$${}^0G_{Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} = {}^0G_{Sc:Sc}^{cfc\_A1} \quad (\text{IV.26})$$

La phase de Laves ( $Co_2Sc$ ) peut être considérée comme une phase de Wagner-Schottky [55]. Dans tel cas, la contrainte suivante entre les paramètres  ${}^0G_{i:j}^{(Co_2Sc)}$  de l'équation (IV.24a) est utilisée [77] :

$${}^oG_{Sc:Co}^{(Co_2Sc)} = {}^oG_{Co:Co}^{(Co_2Sc)} + {}^oG_{Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} - {}^oG_{Co:Sc}^{(Co_2Sc)} \quad (IV. 27)$$

Ainsi, Seule l'énergie de Gibbs de formation du composé stœchiométrique stable est-elle optimisée. Elle est exprimée en fonction linéaire de la température par :

$${}^oG_{Co:Sc}^{(Co_2Sc)} - 0.67{}^oG_{Co}^{hcp-A3} - 0.33{}^oG_{Sc}^{hcp-A3} = a' + b' T \quad (IV. 28)$$

Pour minimiser le nombre de paramètres, il a été supposé que les paramètres d'interactions sont indépendants de l'occupation de l'autre sous-réseau.

$${}^vL_{Co,Sc:Co}^{(Co_2Sc)} = {}^vL_{Co,Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} = {}^vL_{Co,Sc:*}^{(Co_2Sc)} \quad (IV. 29)$$

$$\text{et } {}^vL_{Co:Co,Sc}^{(Co_2Sc)} = {}^vL_{Co:Co,Sc}^{(Co_2Sc)} = {}^vL_{*:Co,Sc}^{(Co_2Sc)} \quad (IV. 30)$$

Le même processus et les mêmes étapes suivies lors de l'optimisation des systèmes précédents ont été appliqués pour ce système.

Pour la bonne reproduction des données, les polynômes de Redlich-Kister de l'énergie de Gibbs d'excès utilisés ont été réduits à l'ordre 1 pour les deux phases, liquide (<sup>0</sup>L et <sup>1</sup>L) et (Co<sub>2</sub>Sc) (<sup>0</sup>L et <sup>1</sup>L) et à l'ordre 0 pour les solutions solides c.f.c., c.c. et h.c.p. Les termes d'interaction intervenant dans ces polynômes ont été donnés en fonction linéaire de la température par :

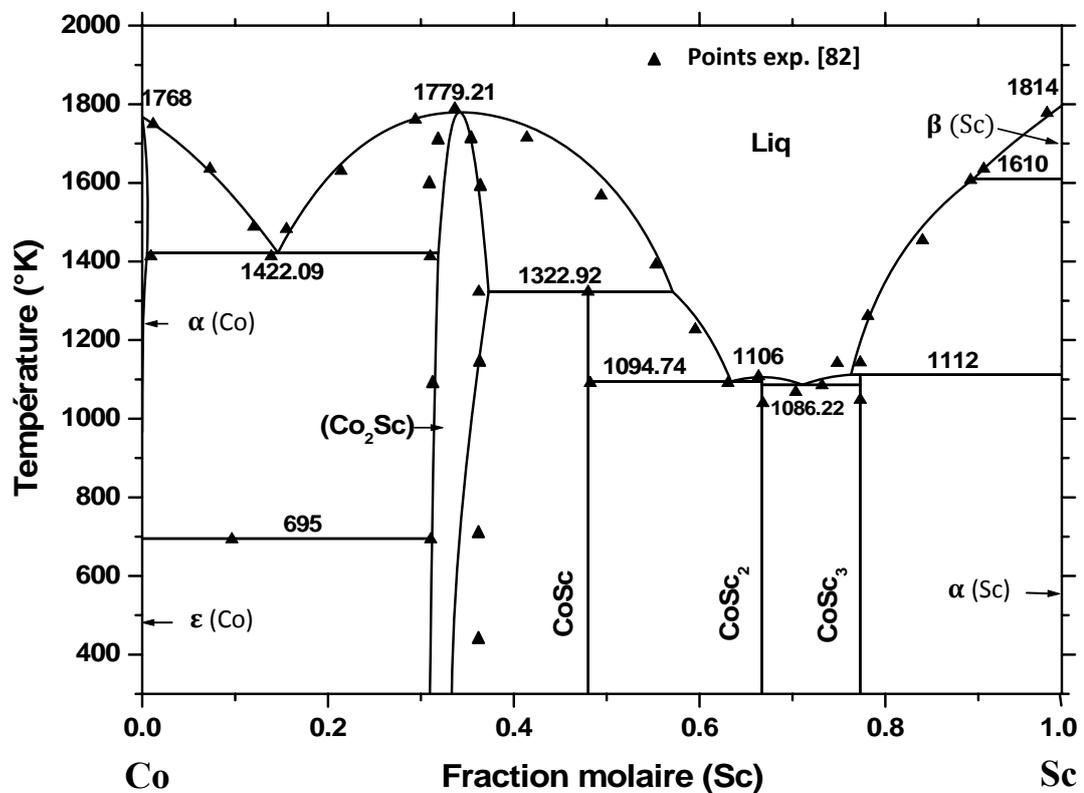
$${}^vL^\varphi = a_v + b_v T \quad (IV. 31)$$

où  $a'$ ,  $b'$ ,  $a_v$  et  $b_v$  sont les coefficients qui ont été optimisés, en utilisant les données expérimentales sélectionnées.

#### IV.5.4 Résultats et discussion

Le diagramme de phases calculé du système Co-Sc est représenté et comparé aux données expérimentales sur la figure IV.22. On voit que le diagramme de phases calculé est en accord satisfaisant avec les données expérimentales. Cependant, il existe une légère différence dans la solubilité de la phase (Co<sub>2</sub>Sc) entre le résultat calculé et les données expérimentales. Les seules données disponibles dans la littérature pour les limites de la

phase ( $\text{Co}_2\text{Sc}$ ) sont celles déterminées par Markiv et al. [82], basées sur l'observation microstructurale. Les résultats calculés indiquent que la solubilité de la phase ( $\text{Co}_2\text{Sc}$ ) diminue avec la diminution de température, qui s'accorde avec les règles de la thermodynamique. Les points spéciaux dans le système Co-Sc sont inscrits dans le tableau IV.17. Ils sont généralement en bon accord avec la grande majorité des valeurs expérimentales [82]. Un ensemble de paramètres thermodynamiques complet et cohérent décrivant l'énergie de Gibbs de chaque phase dans le système Co-Sc est donné dans le tableau IV.18.



**Figure IV.22** Diagramme de phases du système Co-Sc calculé d'après cette étude, comparé aux résultats expérimentaux [82].

**Tableau IV.17** Réactions invariantes du système Co-Sc.

Type de réaction	Réaction invariante	Compositions des phases respectives (at.% Sc)			Température (°K)	Référence
Fusion	Liq ↔ βSc	100.0			1814	[82]
		100.0			1814	Notre calcul
Polymorphique	βSc ↔ αSc	100.0			1610	[82]
		100.0			1610	Notre calcul
Péritectique	Liq + αSc ↔ CoSc <sub>3</sub>	-	99.7	77.3	1143	[82]
		76.3	99.9	77.3	1112	Notre calcul
Eutectique	Liq ↔ CoSc <sub>2</sub> + CoSc <sub>3</sub>	71.5	66.7	77.3	1048	[82]
		71.1	66.7	77.3	1086.22	Notre calcul
Congruente	Liq ↔ CoSc <sub>2</sub>	66.7			1113	[82]
		66.7			1106	Notre calcul
Eutectique	Liq ↔ CoSc + CoSc <sub>2</sub>	63.0	48.0	66.7	1093	[82]
		63.4	48.0	66.7	1094.74	Notre calcul
Péritectique	Liq + (Co <sub>2</sub> Sc) ↔ CoSc	-	36.0	48.0	1323	[82]
		57.1	37.3	48.0	1322.92	Notre calcul
Congruente	Liq ↔ (Co <sub>2</sub> Sc)	33			1793	[82]
		34			1779.21	Notre calcul
Eutectique	Liq ↔ (Co <sub>2</sub> Sc) + αCo	13.7	31.0	0.6	1413	[82]
		14.6	31.8	0	1422.09	Notre calcul
Fusion	Liq ↔ αCo	0			1768	[82]
		0			1768	Notre calcul
Polymorphique	αCo ↔ εCo	0			695	[82]
		0			695	Notre calcul

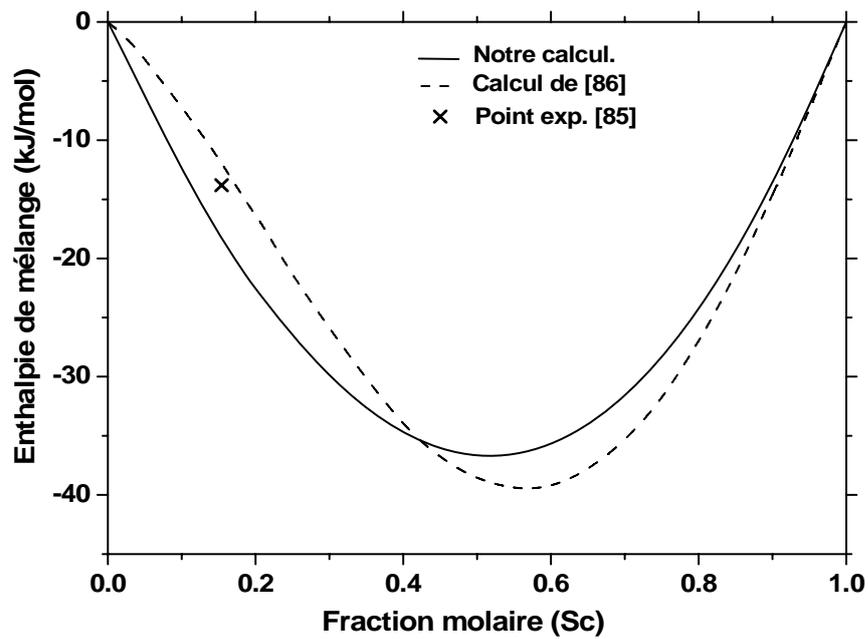
**Tableau IV.18** Paramètres optimisés de toutes les phases du système Co-Sc <sup>a</sup>.

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques
Liquide	(Co,Sc) <sub>1</sub>	${}^0L^{Liq} = +248608 - 29.711 T$ ${}^1L^{Liq} = +70738 + 32.375 T$
c.f.c.	(Co,Sc) <sub>1</sub> (Va) <sub>1</sub>	${}^0L^{Fcc} = +9580 - 8.6 T$
c.c.	(Co,Sc) <sub>1</sub> (Va) <sub>3</sub>	${}^0L^{Bcc} = +21000$
h.c.p.	(Co,Sc) <sub>1</sub> (Va) <sub>0.5</sub>	${}^0L^{Hcp} = +21000$
(Co <sub>2</sub> Sc)	(Co,Sc) <sub>0.67</sub> (Co,Sc) <sub>0.33</sub>	$G_{Co:Co}^{(Co_2Sc)} = {}^oG_{Co:Co}^{cfc\_A1}$ $G_{Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} = {}^oG_{Sc:Sc}^{cfc\_A1}$ $G_{Co:Sc}^{(Co_2Sc)} - 0.67 G_{Co}^{hcp} - 0.33 G_{Sc}^{hcp} - 31996 + 8.887 T$ $G_{Sc:Co}^{(Co_2Sc)} = G_{Co:Co}^{(Co_2Sc)} + G_{Sc:Sc}^{(Co_2Sc)} - G_{Co:Sc}^{(Co_2Sc)}$ ${}^0L_{Co,Sc:*}^{(Co_2Sc)} = -8730 - 17 T$ ${}^0L_{*:Co,Sc}^{(Co_2Sc)} = +62000 + 8 T$ ${}^1L_{Co,Sc:*}^{(Co_2Sc)} = +15800 - 10.2 T$ ${}^1L_{*:Co:Sc}^{(Co_2Sc)} = -68200 + 5 T$
CoSc	(Co) <sub>0.5</sub> (Sc) <sub>0.5</sub>	$G_{Co:Sc}^{CoSc} - 0.5 G_{Co}^{hcp} - 0.5 G_{Sc}^{hcp} = -30998 + 9.377 T$
CoSc <sub>2</sub>	(Co) <sub>0.33</sub> (Sc) <sub>0.67</sub>	$G_{Co:Sc}^{CoSc_2} - 0.33 G_{Co}^{hcp} - 0.67 G_{Sc}^{hcp} = -29000 + 12.065 T$
CoSc <sub>3</sub>	(Co) <sub>0.23</sub> (Sc) <sub>0.77</sub>	$G_{Co:Sc}^{CoSc_3} - 0.23 G_{Co}^{hcp} - 0.77 G_{Sc}^{hcp} = -27499 + 14.628 T$

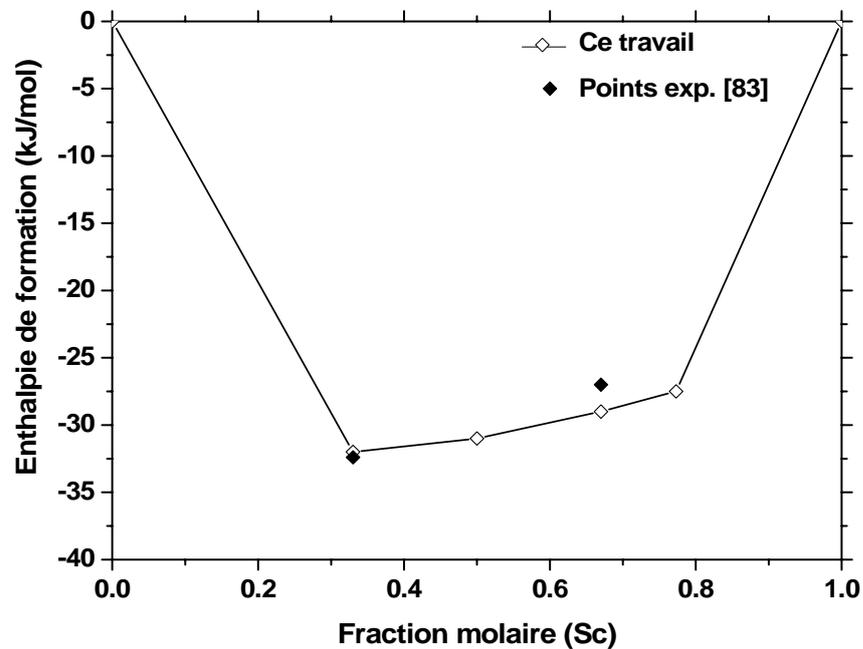
<sup>a</sup> en J/mol; Température (T) en Kelvin.

La figure IV.23 représente les enthalpies de mélange du liquide à 1873°K. On peut noter un accord satisfaisant est obtenu entre les résultats calculés selon notre modélisation et les données expérimentales et celles calculées par [86].

La Figure IV.24 et le tableau IV.19 comparent les enthalpies de formation standard des composés intermédiaires calculées à 298°K, à partir les états de référence Co (hcp\_A3) et Sc (hcp\_A3) purs, avec celles expérimentales [83] et celles calculées par [86].



**Figure IV.23** Enthalpie de mélange du liquide calculée à 1873°K, avec les données expérimentales [85] et celles évaluées par [86] (états de référence : Co liquide et Sc liquide).



**Figure IV.24** Enthalpies de formation standard des composés intermédiaires du système Co-Sc calculées à 298°K avec les données expérimentales [83].

**Tableau IV.19** Enthalpies de formation standard des composés intermédiaires du système Co-Sc calculées à 298 °K (kJ/mol) par la présente modélisation, comparées aux valeurs expérimentales [83] et celles calculées par [86].

<b>Enthalpie de formation (<math>\Delta H_f</math>) à 298°K</b>			
<b>Composé</b>	<b>Valeurs expérimentales [83]</b>	<b>Valeurs calculées par [86]</b>	<b>Valeurs de notre calcul</b>
Co <sub>2</sub> Sc	-32.4	-38.6	-32
CoSc	-	-43.7	-31
CoSc <sub>2</sub>	-27	-28.6	-29
CoSc <sub>3</sub>	-	-20.7	-27.5

Les états de référence sont les phases hcp\_A3 et hcp\_A3 purs.

## IV.6 CONCLUSION

Les modèles thermodynamiques employées y compris les modèles en sous-réseaux et les procédures d'optimisation suivies ont permis avec succès de définir les ensembles de paramètres thermodynamiques permettant de décrire les différentes phases constituant les systèmes binaires étudiés Ho-Te, Sn-Te, Mg-Ni et Co-Sc. Ces descriptions thermodynamiques se sont basées sur les résultats de la littérature présentés dans ce chapitre. Les résultats obtenus pour tous les systèmes sont satisfaisants en comparaison avec les données expérimentales qui sont la cause de la bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques et les diagrammes de phases optimisés. L'utilisation de deux descriptions pour la phase non-stœchiométrique (HoTe) était possible avec une même description des solutions de substitution. Elles ont donné des résultats semblables et satisfaisants.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] A. T. Dinsdale, *Calphad* 15, 317-425, (1991).
- [2] D. L. Partin, *J. Appl. Phys.* 57, 1997-2000, (1985).
- [3] E. Bucher, K. Andres, F. J. di Salvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper and G. W. Hull, *Phys. Rev. B* 11, 500-513, (1975).
- [4] J. F. Miller, F. J. Reid, L. K. Matson, J. W. Moody, R. D. Baxter and R. C. Himes, Technical documentary report no. AL TDR, 64-239, (1964).
- [5] L. Kaufman and H. Bernstein, « Computer Calculation of Phase Diagrams », Academic Press, New York, (1970).
- [6] E. I. Yarembash, E. S. Vigilieva, A. A. Eliseev, A. V. Zachatskaya, T. G. Aminov and M. A. Chernitsyna, *Inorg. Mater.* 10, 1212-1215, (1974) (*Izvzstiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* 10, 1409-1413, (1974), Trans.).
- [7] L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15, 199, (1960).
- [8] I. R. Harris, J. D. Speight, *J. Less-Common Met.* 114, 183-197, (1985).
- [9] C. Adenis, V. Langer and O. Lindqvist, *Acta Crystallogr., Sect. C* 45, 941-942, (1989).
- [10] T. B. Massalski, « Binary Alloy Phase Diagrams », ASM International, (1990).
- [12] B. Eichler and H. Rossbach, *J. Less-Common Met.* 163, 297-310, (1990).
- [13] A. R. Miedema, P. F. de Châtel and F. R. de Boer, *Phys. B* 100, 1-28, (1980).
- [14] H. Ghamri, A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah and A. Hidoussi, *J. Alloys and Compounds* 552, 387-39, (2013).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, « An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties » (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533-16539, (1996).
- [17] O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40, 341-345, (1948).
- [18] K. C. Hari Kumar and P. Wollants, *J. Alloys and Compounds* 320, 189-198, (2001).
- [19] H. L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman, « Computational thermodynamics, the Calphad method », Cambridge University Press, (2007).

- [20] P. Y. Chevalier, E. Fischer and A. Marbeuf, *Thermochimica Acta* 223, 51-63, (1993).
- [21] Y. Liu, D. Liang and L. Zhang, *J. Electronic Materials* 39, 246-257, (2010).
- [22] M. Hillert and M. Jarl, *Calphad* 2, 227-238, (1978).
- [23] B. Sundman, B. Jansson and J. O. Andersson, *Calphad* 9, 153-190, (1985).
- [24] N. Dupin and I. Ansara, *J. Phase Equilibria* 14, 451-456, (1993).
- [25] G. C. Coelho, S. G. Fries, H. L. Lukas, P. Majewski, J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro, and G. Effenberg, *Proc. K. Schulze Symp. on Process. and Appl. of High Purity Refractory Metals and Alloys*, (1993), TMS, 51-70, (1994).
- [26] A. Bolcavage and U. R. Kattner, *J. Phase Equilibria* 17, 92-100, (1996).
- [27] W. Cao, S.-L. chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. A. Chang, R. Schmid-Fitzer and W. A. Oates, *Calphad* 33, 328-342, (2009).
- [28] W. Biltz and W. Mecklenburg, *Z. Anorg. Chem.* 64, 226, (1909).
- [29] M. Kobayashi, *Z. Anorg. Chem.* 69, 6 (1911).
- [30] H. Fay, *J. Am. Chem. Soc.* 29, 1265, (1907).
- [31] M. H. Pelabon, *Ann. Chim. Phys.* 17, 526, (1909).
- [32] R. F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 27, (1963).
- [33] J. S. Harris, J. T. Lengo, E. R. Gertner, and J. E. Clarke, *J. Cryst. Growth* 28, 334, (1975).
- [34] M. LeBouteiller, A. M. Martre, R. Fahri, and C. Petot, *Metall. Trans. B8*, 339, (1977).
- [35] J. Rakotomavo, M. C. Baron, and C. Petot, *Metall. Trans. B12*, 461, (1981).
- [36] S. Kurosawa, Y. Nakamura, and M. Shimoji, *J. Less-Common Met.* 70, 119, (1980).
- [37] B. B. Houston, R. F. Bis, and E. Gubner, *Bull. Am. Phys. Soc.* 6, 436, (1961).
- [38] R. Mazelsky and M. S. Lubell, *Nonstoichiometric Compounds* (Washington, DC: American Chemical Society, 210-217, (1963).
- [39] R. F. Brebrick and A. J. Strauss, *J. Chem. Phys.* 41, 197, (1964).
- [40] L. E. Shelimova and N. K. Abrikosov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 9, 1017, (1964).
- [41] J. Umeda, M. Jeong, and T. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1, 277, (1962).
- [42] Y. Nakamura, S. Himuro, and M. Shimoji, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 240, (1980).
- [43] R. Blachnik and B. Gather, *Z. Metallkd.* 74, 172, (1983).

- [44] B. Predel, J. Piehl, and M. J. Pool, *Z. Metallkd.* 66, 347, (1975).
- [45] R. Colin and J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.* 60, 673, (1964).
- [46] R. Blachnik, R. Igel, and P. Wallbrecht, *Z. Naturforsch.* 29a, 1198, (1974).
- [47] R. A. Medzhidov and S. M. Rasulov, *Russ. J. Phys. Chem.* 53, 100, (1979).
- [48] P. M. Robinson and M. B. Bever, *Trans. AIME* 236, 814, (1966).
- [49] C. Hirayama, *J. Chem. Eng. Data* 9, 65, (1964).
- [50] A. A. Vecher, L. A. Mechkovskii, and A. S. Skoropanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 10, 2140, (1974).
- [51] U. Kattner, H. L. Lukas, and G. Petzow, *J. Less-Common Met.* 114, 129, (1985).
- [52] K. Hsieh, M. S. Wei and Y. A. Chang, *Z. Metallkd.* 74, 330, (1983).
- [53] M. T. Clavaguera-Mora, C. Comas and N. Clavaguera, *Calphad* 18, 141, (1994).
- [54] R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 7, 72, (1986).
- [55] C. Wagner und W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B11*, 163-210, (1930).
- [56] G. Voss and *Z. Anorg. Chem.* 57, 61-67, (1908).
- [57] J. L. Haughton and R. J. Payne, *J. Inst. Met.* 54, 275-283, (1934).
- [58] P. Bagnoud and P. Feschotte, *Z. Metallkd.* 69, 114-120, (1978).
- [59] K. Micke and H. Ipsier, *Monatsh. Chem.* 127, 7-13, (1996).
- [60] P. D. Merica and R. G. Waltenberg, *Tech. Paper, Nat. Bureau Stand. (US)* 19, 155-182, (1925).
- [61] K. Schubert and K. Anderko, *Z. Metallkd.* 42, 321-324, (1951).
- [62] F. Sommer, J. J. Lee and B. Predel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 792-797, (1983).
- [63] H. Feufel and F. Sommer, *J. Alloys and Compounds* 224, 42-54, (1995).
- [64] T. N. Tkhai, V. F. Serebryakov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.* 2, 120-121, (1984).
- [65] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley, « Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys », ASM, Metal Park, OH, p. 1092, (1973).
- [66] P. Sieben and N. G. Schmahl, *Giesserei, Technisch-Wissenschaftliche Beihefte, Giessereiwesen und Metallkunde* 18, 199-211, (1966).
- [67] N. G. Schmahl and P. Sieben, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds* 1, 1-16, (1958).
- [68] J. F. Smith and J. L. Christian, *Acta Metall.* 8, 249-255, (1960).

- [69] R. C. King and O. J. Kleppa, *Acta Metall.* 12, 87-97, (1964).
- [70] G. M. Lukashenko and V. N. Eremenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 3, 161-164, (1966).
- [71] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6, 238-244, (1985).
- [72] M. H. G. Jacobs and P. J. Spencer, *Calphad* 22, 513-525, (1998).
- [73] F. Islam and M. Medraj, *Calphad* 29, 289-302, (2005).
- [74] K. C. Hari Kumar, I. Ansara and P. Wollants, *Calphad* 22, 323-334, (1998).
- [75] P. Villars and L. D. Calvert, « *Pearson Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* », (1991).
- [76] K. C. Hari Kumar and P. Wollants, *J. Alloys and Compounds* 320, 189-198, (2001).
- [77] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Luka and B. Sundman, in: P. Nash (Ed.) *Applications of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials*, TMS, Warrendale, PA, (1994).
- [78] S. Iwasaki and K. Quchi, *IEEE Trans. Magn.* 14, 849-851, (1978).
- [79] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, *Science* 312, 90-91, (2006).
- [80] K. H. J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* 40, 1179-1256, (1977).
- [81] W.G. Moffatt, « *Handbook of Binary Phase Diagrams*, Business, Growth Services, General Electric Co. », Schenectady, NY, (1976).
- [82] V. Ya. Markiv, I. S. Gavrilenko and V. V. Pet'kot, N.N. Belyavina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 73, 39-45, (1978).
- [83] N. Selhaoui and O. J. Kleppa, *J. Alloys and Compounds* 191, 145-149, (1993).
- [84] A. R. Miedema, *J. Less-common Met.* 46, 67-83, (1976).
- [85] Yu. O. Esin, S. E. Demin and V. V. Litovskii, *J. Phys. Chem.* 59, 131-132, (1985).
- [86] X. J. Liu, P. Yu, C. P. Wang, and K. Ishida, *J. Alloys and Compounds* 466, 169-175, (2008).
- [87] W. G. Wyckoff, « *Crystal structures* », 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, vol. 1, 365-367, (1963).

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'intérêt de la modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ne s'arrête pas à la constitution des diagrammes pour déterminer les limites de domaines dans lesquels peuvent exister les phases, la composition et les proportions de ces différentes phases, mais également pour prédire les grandeurs thermodynamiques manquantes expérimentalement, parce que les diagrammes d'équilibre calculés contiennent toutes les données thermodynamiques des phases constituant le système.

Un diagramme de phases pourra être calculé si les fonctions d'énergie de Gibbs des phases en présence sont connues. Ces fonctions sont compilées sous forme de bases de données pouvant être lues par un logiciel de calculs thermodynamiques. Tous les calculs d'optimisation du présent travail ont été faits à l'aide de deux logiciels de calculs thermodynamiques ; Thermo-Calc et Batnabin. Les fonctions d'énergie de Gibbs inconnues peuvent être obtenues à partir de données expérimentales via une procédure d'optimisation du type CALPHAD. Le principe de cette démarche est l'obtention d'un ensemble cohérent de fonctions d'énergies de Gibbs pour toutes les phases du système étudié. L'emphase est généralement mise sur l'optimisation des fonctions d'énergie de Gibbs des solutions solides ou liquides, ce qui revient à optimiser les paramètres des modèles utilisés. Voici un résumé des différentes étapes de travail généralement suivies :

*A. Identification des systèmes binaires à évaluer.*

*B. Collecte de données expérimentales en se basant sur une revue de la littérature pour les systèmes identifiés.*

*C. Choix du modèle thermodynamique.* Un choix de modèle thermodynamique convenable pour la description du système est essentiel. Plus un modèle correspond physiquement au système, meilleures seront les prédictions ou l'extrapolation de ce modèle dans les systèmes multiconstituants. Le *formalisme des sous-réseaux* de Sundman et Ågren [1] a permis l'uniformisation et la simplification de l'expression des énergies de Gibbs des solutions liquides et solides dans le cadre de la modélisation thermodynamique. Les solutions solides

rencontrées dans ce travail sont des composés non-stœchiométriques et des solutions solides de substitution.

*D. Évaluation critique des données recueillies.*

*E. Optimisation.* Les paramètres du modèle pour le liquide ainsi que les solutions solides sont ensuite optimisés de façon à reproduire le mieux possible les données expérimentales disponibles pour les systèmes. L'optimisation est validée en comparant les calculs aux données expérimentales.

Le but de notre travail était de montrer les capacités du modèle en sous-réseaux à décrire le comportement thermodynamique. Les énergies de Gibbs des phases présentes dans tous les systèmes étudiés ont été modélisées en utilisant des modèles en sous-réseaux appropriés. Les phases liquides et les solutions solides terminales ont été modélisées comme des solutions aléatoires par un seul sous-réseau, en utilisant les polynômes de Redlich-Kister [2] pour la description de l'énergie de Gibbs d'excès, où les paramètres d'interaction intervenant dans ces polynômes ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température ( $a+bT$ ). Les composés stœchiométriques ont également été décrits par le modèle en sous-réseaux où chaque sous-réseau est occupé par un seul élément. L'énergie de Gibbs de formation de ces derniers a également été exprimée comme une fonction linéaire de la température ( $a+bT$ ). Ainsi que les phases non-stœchiométriques ont été traitées par des modèles en sous-réseaux cohérents à leurs structures.

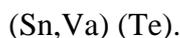
Les modèles en sous-réseaux utilisés pour obtenir les domaines d'homogénéité des phases non-stœchiométriques selon les systèmes étudiés sont :

- dans le cas du système Ho-Te, la phase (HoTe) a été décrite avec deux sous-réseaux seulement, conformément à sa structure cristallographique, mais avec deux types de défauts suivant les schémas :



Nous avons utilisé la première description parce que les défauts d'antistructure sont considérés comme les plus probables pour les structures compactes [3]. Pour la deuxième description, qui est utilisée pour la même structure dans d'autres systèmes, nous avons considéré la présence de lacunes dans le premier sous-réseau, afin de constituer une base de données thermodynamique cohérente. Nous avons montré que l'utilisation de ces deux modèles était possible avec une même description des solutions de substitution.

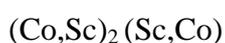
- la phase (SnTe) dans le système Sn-Te a la même structure que la phase (HoTe). Elle a été décrite par le modèle :



- pour modéliser le domaine d'homogénéité étroit de la phase de Laves ( $\text{MgNi}_2$ ) dans le système Mg-Ni, la substitution d'atomes d'antistructure de Ni dans le premier sous-réseau et des atomes d'antistructure de Mg dans le deuxième sous-réseau est considérée :



- la même chose pour la phase de Laves ( $\text{Co}_2\text{Sc}$ ) dans le système Co-Sc, la substitution d'atomes d'antistructure de Sc et de Co dans le premier et le deuxième sous-réseau respectivement est appliquée :



Lors du choix des modèles en sous-réseaux, c'est-à-dire le nombre de sous-réseaux et le type de défauts, nous avons considéré les critères suivants [3]: les informations cristallographiques telles que le *nombre de coordination* et / ou la *symétrie ponctuelle*, les *occupations de sites préférentiels* et le *domaine de solubilité* de la phase. Les domaines de stabilité des phases de Laves étudiées n'étant pas très étendus, nous les avons considérées comme des phases du type Wagner-Schottky [4], et une contrainte supplémentaire entre l'énergie de Gibbs de formation de certains end-members a été utilisée.

Pour tous les systèmes, l'optimisation des différents paramètres thermodynamiques a été effectuée de la même manière en trois étapes comme suit :

- la première étape : obtenir un ensemble de paramètres de modèle pour toutes les phases présentes dans le système étudié en une seule opération en supposant la phase non-stœchiométrique comme un composé stœchiométrique.
- la deuxième étape : une fois tous les équilibres ont été calculés avec succès, le modèle de la phase non-stœchiométrique a ensuite été changé au modèle en sous-réseaux approprié, avec les paramètres des autres phases étant fixés.
- la troisième étape : une optimisation de tous les paramètres thermodynamiques de toutes les phases a été réalisée simultanément en tenant compte de toutes les données sélectionnées pour assurer le bon ajustement.

Les propriétés thermodynamiques de tous les éléments purs utilisés dans ce travail sont celles publiées par Dinsdale [5].

L'évaluation du Ho-Te dans ce travail était la première évaluation thermodynamique concernant ce système. À cause de l'absence de données thermodynamiques, nous avons renforcé l'étude par des calculs théoriques par la méthode ab-initio TDF, en estimant les enthalpies de formation standard des composés définis HoTe et Ho<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Cela a permis d'aboutir à une optimisation complète et très cohérente avec les données expérimentales disponibles. La base de données établie dans ce travail présente une partie de la base de données thermodynamique des systèmes TR-Te. Qui sont des matériaux semi-conducteurs, intéressants dans l'industrie des cellules solaires.

L'étude de trois systèmes binaires Sn-Te, Mg-Ni et Co-Sc a donné des résultats satisfaisants en comparaison avec les données expérimentales qui sont la cause de la bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques et les diagrammes de phases optimisés. La fiabilité des données expérimentales de la littérature nous a permis une bonne évaluation de ces systèmes.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] B. Sundman and J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 297-301, (1981).
- [2] O. Redlich and A. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40, 345, (1948).
- [3] K. C. Hari Kumar, I. Ansara and P. Wollants, *Calphad* 22, 323-334, (1998).
- [4] C. Wagner und W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B11*, 163-210, (1930).
- [5] A. T. Dinsdale, *Calphad* 15, 317-425, (1991).

# **ANNEXE**

## ANNEXE

### BASE DE DONNÉES DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS

```
$-----
$
$          LE SYSTÈME BINAIRE Ho-Te
$-----
$
ELEMENT /- ELECTRON_GAS          0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM                0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT HO HCP_A3                1.6493E+02 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT TE HEXAGONAL_A8         1.2760E+02 6.1212E+03 4.9497E+01!
$
$-----
$
FUNCTION GHSERHO 298.15          -7612.429+86.593171*T-23.4879*T*LN(T)
                                -.00827315*T**2+2.375467E-06*T**3; 600 Y
-10917.688+182.475691*T-39.6932*T*LN(T)+.01820065*T**2
                                -4.829733E-06*T**3; 900 Y
+46646.188-421.474473*T+48.0595*T*LN(T)-.0424634*T**2
                                +3.233133E-06*T**3-7185900*T**(-1); 1200 Y
+27786.061-156.162846*T+8.28608*T*LN(T)-.01082725*T**2
                                -1.112352E-06*T**3-6183850*T**(-1); 1703 Y
-825364.662+4248.37906*T-558.950682*T*LN(T)+.139111904*T**2
                                -6.824652E-06*T**3+2.19952973E+08*T**(-1); 3000 N !

FUNCTION GHSERTE 298.15          -10544.679+183.372894*T-35.6687*T*LN(T)
                                +.01583435*T**2-5.240417E-06*T**3+155015*T**(-1); 722.66 Y
+9160.595-129.265373*T+13.004*T*LN(T)-.0362361*T**2
                                +5.006367E-06*T**3-1286810*T**(-1); 1.15000E+03 Y
-12781.349+174.901226*T-32.5596*T*LN(T); 1600 N !

FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
$
$----- Liquide et solutions terminales -----
$
PHASE LIQUID % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID :HO,TE : !

PARAMETER G(LIQUID,HO;0) 298.15          +9770.9926+76.600977*T
                                -23.4879*T*LN(T)-.00827315*T**2+2.375467E-06*T**3; 600 Y
+6465.7336+172.483497*T-39.6932*T*LN(T)+.01820065*T**2
                                -4.829733E-06*T**3; 900 Y
+64029.2496-431.466667*T+48.0595*T*LN(T)-.0424634*T**2
                                +3.233133E-06*T**3 -7185900*T**(-1); 1000 Y
+124827.533-994.683024*T+127.957778*T*LN(T)-.088196514*T**2
```

+8.008222E-06\*T\*\*3-15727191\*T\*\*(-1); 1703 Y  
 -9688.5314+230.793918\*T-43.932\*T\*LN(T); 3000 N !  
 PARAMETER G(LIQUID,TE;0) 298.15 -17554.731+685.877639\*T  
 -126.318\*T\*LN(T)+.2219435\*T\*\*2-9.42075E-05\*T\*\*3  
 +827930\*T\*\*(-1);626.49 Y  
 -3165763.48+46756.357\*T-7196.41\*T\*LN(T)+7.09775\*T\*\*2  
 -.00130692833\*T\*\*3 +2.58051E+08\*T\*\*(-1);722.66 Y  
 +180326.959-1500.57909\*T+202.743\*T\*LN(T)-.142016\*T\*\*2  
 +1.6129733E-05\*T\*\*3 -24238450\*T\*\*(-1); 1150 Y  
 +6328.687+148.708299\*T-32.5596\*T\*LN(T); 1600 N !  
 PARAMETER G(LIQUID,HO,TE;0) 298.15 -178209-81.401\*T; 3000 N !  
 PARAMETER G(LIQUID,HO,TE;1) 298.15 +19681+14.661\*T; 3000 N !  
 PARAMETER G(LIQUID,HO,TE;2) 298.15 +68539+36.341\*T; 3000 N !  
 PARAMETER G(LIQUID,HO,TE;3) 298.15 +58746-32.090\*T; 3000 N !  
 PARAMETER G(LIQUID,HO,TE;4) 298.15 +2238-43.528\*T; 3000 N !

TYPE\_DEFINITION ' GES A\_P\_D HCP\_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !  
 PHASE HCP\_A3 %' 2 1 .5 !  
 CONSTITUENT HCP\_A3 :HO : VA : !

PARAMETER G(HCP\_A3,HO:VA;0) 298.15 -7612.429+86.593171\*T  
 -23.4879\*T\*LN(T)-.00827315\*T\*\*2+2.375467E-06\*T\*\*3; 600 Y  
 -10917.688+182.475691\*T-39.6932\*T\*LN(T)  
 +.01820065\*T\*\*2-4.829733E-06\*T\*\*3; 900 Y  
 +46646.188-421.474473\*T+48.0595\*T\*LN(T)-.0424634\*T\*\*2  
 +3.233133E-06\*T\*\*3 -7185900\*T\*\*(-1); 1200 Y  
 +27786.061-156.162846\*T+8.28608\*T\*LN(T)-.01082725\*T\*\*2  
 -1.112352E-06\*T\*\*3-6183850\*T\*\*(-1); 1703 Y  
 -825364.662+4248.37906\*T-558.950682\*T\*LN(T)+.139111904\*T\*\*2  
 -6.824652E-06\*T\*\*3+2.19952973E+08\*T\*\*(-1); 3000 N !

PHASE HEXAGONAL\_A8 % 1 1.0 !  
 CONSTITUENT HEXAGONAL\_A8 :TE : !

PARAMETER G(HEXAGONAL\_A8,TE;0) 298.15 -10544.679+183.372894\*T  
 - 35.6687\*T\*LN(T)+.01583435\*T\*\*2  
 -5.240417E-06\*T\*\*3+155015\*T\*\*(-1); 722.66 Y  
 +9160.595-129.265373\*T+13.004\*T\*LN(T)-.0362361\*T\*\*2  
 +5.006367E-06\*T\*\*3-1286810\*T\*\*(-1); 1150 Y  
 -12781.349+174.901226\*T-32.5596\*T\*LN(T); 1600 N !

\$  
 \$ -----Phases intermédiaires-----  
 \$

PHASE HOTE % 2 .5 .5 !  
 CONSTITUENT HOTE :HO,VA : TE : !

PARAMETER G(HOTE,HO:TE;0) 298.15 +.5\*GHSEH0#+.5\*GHSETE#  
 -152990+32.932\*T; 3000 N !  
 PARAMETER G(HOTE,VA:TE;0) 298.15 +.5\*GHSETE#+2517; 3000 N !  
 PARAMETER L(HOTE,HO,VA:TE;0) 298.15 +17162-3.38\*T; 3000 N !  
 PARAMETER L(HOTE,HO,VA:TE;1) 298.15 -57292+9.85\*T; 3000 N !  
 PARAMETER L(HOTE,HO,VA:TE;2) 298.15 -112060+69.32\*T; 3000 N !

PHASE HO2TE5 % 2 .286 .714 !  
 CONSTITUENT HO2TE5 :HO : TE : !

PARAMETER G(HO2TE5,HO:TE;0) 298.15 +.286\*GHSESRHO#  
+.714\*GHSESRTE# -103917+26.252\*T; 3000 N !

PHASE HOTE3 % 2.25 .75 !  
CONSTITUENT HOTE3 :HO : TE : !

PARAMETER G(HOTE3,HO:TE;0) 298.15 +.25\*GHSESRHO#  
+.75\*GHSESRTE#-94000+24.750\*T; 3000 N !

LIST\_OF\_REFERENCES  
NUMBER SOURCE !

\$

\$-----

\$

**LE SYSTÈME BINAIRE Sn-Te**

\$-----

\$

ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT SN BCT_A5	1.1871E+02	6.3220E+03	5.1195E+01!
ELEMENT TE HEXAGONAL_A8	1.2760E+02	6.1212E+03	4.9497E+01!

\$-----

\$

FUNCTION GHSESRN 100.00 -7958.517+122.765451\*T-25.858\*T\*LN(T)  
+0.51185E-3\*T\*\*2-3.192767E-6\*T\*\*3 +18440\*T\*\*(-1); 250.00 Y  
-5855.135+65.443315\*T-15.961\*T\*LN(T) -18.8702E-3\*T\*\*2  
+3.121167E-6\*T\*\*3-61960\*T\*\*(-1); 505.08 Y  
2524.724+4.005269\*T-8.2590486\*T\*LN(T)-16.814429E-3\*T\*\*2+2.623131E-6\*T\*\*3  
-1081244\*T\*\*(-1)-123.07E23\*T\*\*(-9); 800.00 Y  
-8256.959+138.99688\*T-28.4512\*T\*LN(T) -123.07E23\*T\*\*(-9); 3000.00 N !

FUNCTION GHSESRTE 2.98150E+02 -10544.679+183.372894\*T-35.6687\*T\*LN(T)  
+.01583435\*T\*\*2-5.240417E-06\*T\*\*3+155015\*T\*\*(-1); 7.22660E+02 Y  
+9160.595-129.265373\*T+13.004\*T\*LN(T)-.0362361\*T\*\*2+5.006367E-06\*T\*\*3  
-1286810\*T\*\*(-1); 1.15000E+03 Y  
-12781.349+174.901226\*T-32.5596\*T\*LN(T); 1.60000E+03 N !

FUNCTION UN\_ASS 2.98150E+02 0.0 ; 3.00000E+02 N !

TYPE\_DEFINITION % SEQ \*!

DEFINE\_SYSTEM\_DEFAULT ELEMENT 2 !

DEFAULT\_COMMAND DEF\_SYS\_ELEMENT VA /- !

\$

\$-----

\$

PHASE LIQUID % 1 1.0 !

CONSTITUENT LIQUID :SN,TE : !

PARAMETER G(LIQUID,SN;0) 1.00000E+02 -855.425+108.677684\*T  
-25.858\*T\*LN(T)+5.1185E-04\*T\*\*2-3.192767E-06\*T\*\*3+18440\*T\*\*(-1)  
+1.47031E-18\*T\*\*7; 2.50000E+02 Y  
+1247.957+51.355548\*T-15.961\*T\*LN(T)-.0188702\*T\*\*2+3.121167E-06\*T\*\*3  
-61960\*T\*\*(-1)+1.47031E-18\*T\*\*7; 5.05080E+02 Y  
+9496.31-9.809114\*T-8.2590486\*T\*LN(T)-.016814429\*T\*\*2+2.623131E-06\*T\*\*3  
-1081244\*T\*\*(-1); 8.00000E+02 Y  
-1285.372+125.182498\*T-28.4512\*T\*LN(T); 3.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(LIQUID,TE;0) 2.98150E+02 -17554.731+685.877639\*T  
-126.318\*T\*LN(T)+.2219435\*T\*\*2-9.42075E-05\*T\*\*3+827930\*T\*\*(-1);  
6.26490E+02 Y  
-3165763.48+46756.357\*T-7196.41\*T\*LN(T)+7.09775\*T\*\*2-.00130692833\*T\*\*3  
+2.58051E+08\*T\*\*(-1); 7.22660E+02 Y  
+180326.959-1500.57909\*T+202.743\*T\*LN(T)-.142016\*T\*\*2+1.6129733E-05\*T\*\*3  
-24238450\*T\*\*(-1); 1.15000E+03 Y  
+6328.687+148.708299\*T-32.5596\*T\*LN(T); 1.60000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(LIQUID,SN,TE;0) 2.98150E+02 +19749+13.167\*T;  
3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,SN,TE;1) 2.98150E+02 -32706+21.534\*T;  
3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,SN,TE;2) 2.98150E+02 -79835-89.182\*T;  
3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,SN,TE;3) 2.98150E+02 -18797-41.215\*T;  
3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,SN,TE;4) 2.98150E+02 -11470+79.805\*T;  
3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,SN,TE;5) 2.98150E+02 -12242+31.620\*T;  
3.00000E+03 N REF0 !

PHASE BCT\_A5 % 1 1.0 !  
CONSTITUENT BCT\_A5 :SN : !

PARAMETER G(BCT\_A5,SN;0) 1.00000E+02 -7958.517+122.765451\*T  
-25.858\*T\*LN(T)+5.1185E-04\*T\*\*2-3.192767E-06\*T\*\*3+18440\*T\*\*(-1);  
2.50000E+02 Y  
-5855.135+65.443315\*T-15.961\*T\*LN(T)-.0188702\*T\*\*2+3.121167E-06\*T\*\*3  
-61960\*T\*\*(-1); 5.05080E+02 Y  
+2524.724+4.005269\*T-8.2590486\*T\*LN(T)-.016814429\*T\*\*2+2.623131E-06\*T\*\*3  
-1081244\*T\*\*(-1)-1.2307E+25\*T\*\*(-9); 8.00000E+02 Y  
-8256.959+138.99688\*T-28.4512\*T\*LN(T)-1.2307E+25\*T\*\*(-9); 3.00000E+03 N REF0 !

PHASE HEXAGONAL\_A8 % 1 1.0 !  
CONSTITUENT HEXAGONAL\_A8 :TE : !

PARAMETER G(HEXAGONAL\_A8,TE;0) 2.98150E+02 -10544.679+183.372894\*T  
-35.6687\*T\*LN(T)+.01583435\*T\*\*2-5.240417E-06\*T\*\*3+155015\*T\*\*(-1);  
7.22660E+02 Y  
+9160.595-129.265373\*T+13.004\*T\*LN(T)-.0362361\*T\*\*2+5.006367E-06\*T\*\*3  
-1286810\*T\*\*(-1); 1.15000E+03 Y  
-12781.349+174.901226\*T-32.5596\*T\*LN(T); 1.60000E+03 N REF0 !

\$  
\$ -----Phases intermédiaires-----  
-\$

PHASE SNTE % 2 .5 .5 !  
CONSTITUENT SNTE :SN,VA : TE : !

PARAMETER G(SNTE,SN:TE;0) 2.98150E+02 +.5\*GHSESN#+.5\*GHSETE#  
-61979+12.740\*T; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(SNTE,VA:TE;0) 2.98150E+02 +0.5\*GHSETE# +2517  
; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(SNTE,SN,VA:TE;0) 2.98150E+02 -14403+6.7\*T

PARAMETER L(SNTE,SN,VA:TE;1) 2.98150E+02 ; 3.00000E+03 N REF0 !  
+37057+22.4\*T  
PARAMETER L(SNTE,SN,VA:TE;2) 2.98150E+02 +39057 ; 3.00000E+03 N REF0 !  
; 3.00000E+03 N REF0 !

LIST\_OF\_REFERENCES  
NUMBER SOURCE !

\$

\$-----

\$

**LE SYSTÈME BINAIRE Mg-Ni**

\$-----

\$

ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT MG HCP_A3	2.4305E+01	4.9980E+03	3.2671E+01!
ELEMENT NI FCC_A1	5.8690E+01	4.7870E+03	2.9797E+01!

\$-----

\$

FUNCTION GHSERMG 2.98150E+02 -8367.34+143.675547\*T-26.1849782\*T\*LN(T)  
+4.858E-04\*T\*\*2-1.393669E-06\*T\*\*3+78950\*T\*\*(-1); 9.23000E+02 Y  
-14130.185+204.716215\*T-34.3088\*T\*LN(T)+1.038192E+28\*T\*\*(-9); 3.00000E+03 N !

FUNCTION GHSERNI 298.150E+02 -5179.159+117.854\*T-22.096\*T\*LN(T)  
-.0048407\*T\*\*2; 1.72800E+03 Y  
-27840.655+279.135\*T-43.1\*T\*LN(T)+1.12754E+31\*T\*\*(-9); 6.00000E+03 N !

FUNCTION UN\_ASS 298.15 0; 300 N !

TYPE\_DEFINITION % SEQ \*!

DEFINE\_SYSTEM\_DEFAULT ELEMENT 2 !

DEFAULT\_COMMAND DEF\_SYS\_ELEMENT VA /- !

\$

\$-----

Liquide et solutions terminales

\$

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !

CONSTITUENT LIQUID:L :MG,NI : !

PARAMETER G(LIQUID,MG;0) 2.98150E+02 +8202.243-8.83693\*T+GHSERMG#  
-8.0176E-20\*T\*\*7; 9.23000E+02 Y  
+8690.316-9.392158\*T+GHSERMG#-1.038192E+28\*T\*\*(-9); 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,NI;0) 2.98150E+02 +16414.686-9.397\*T  
-3.82318E-21\*T\*\*7+GHSERNI#; 1.72800E+03 Y  
+18290.88-10.537\*T-1.12754E+31\*T\*\*(-9)+GHSERNI#; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,MG,NI;0) 2.98150E+02 +92351-34.827\*T;  
6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,MG,NI;1) 2.98150E+02 -33552-12.371\*T;  
6.00000E+03 N REF0 !

TYPE\_DEFINITION & GES A\_P\_D FCC\_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !

PHASE FCC\_A1 %& 2 0.5 0.5 !

CONSTITUENT FCC\_A1 :NI: VA : !

PARAMETER G(FCC\_A1,NI:VA;0) 2.98150E+02 +0.5\*GHSERNI#; 6.00000E+03  
N REF0 !

PARAMETER TC(FCC\_A1,NI:VA;0) 2.98150E+02 633; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER BMAGN(FCC\_A1,NI:VA;0) 2.98150E+02 .52; 6.00000E+03 N REF0 !

TYPE\_DEFINITION 'GES A\_P\_D HCP\_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !  
PHASE HCP\_A3 %' 2 0.5 .25 !  
CONSTITUENT HCP\_A3 :MG : VA : !

PARAMETER G(HCP\_A3,MG:VA;0) 2.98150E+02 +0.5\*GHSERMG#;  
6.00000E+03 N REF0 !

\$  
\$  
\$

-----Phases intermédiaires-----

PHASE LAVES\_C36 % 2 0.67 0.33 !  
CONSTITUENT LAVES\_C36 :MG,NI% : MG%,NI : !

PARAMETER G(LAVES\_C36,MG:MG;0) 2.98150E+02 +5000+GHSERMG#;  
6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,NI:MG;0) 2.98150E+02 -21321+6.596\*T  
+0.33\*GHSERMG# +0.67\*GHSERNI# ; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,MG:NI;0) 2.98150E+02 +31321-6.596\*T  
-0.33\*GHSERMG# -0.67\*GHSERNI# ; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,NI:NI;0) 298.15 +5000+GHSERNI#; 6000 N !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,MG,NI:MG;0) 298.15 10520; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,MG:MG,NI;0) 298.15 11000; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,NI:MG,NI;0) 298.15 11000; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(LAVES\_C36,MG,NI:NI;0) 298.15 10520; 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE MG2NI % 2 0.67 0.33 !  
CONSTITUENT MG2NI :MG : NI : !

PARAMETER G(MG2NI,MG:NI;0) 298.15 -16063+5.388\*T+0.67\*GHSERMG#  
+0.33\*GHSERNI#; 6.00000E+03 N REF0 !

LIST\_OF\_REFERENCES  
NUMBER SOURCE

\$  
\$  
\$  
\$  
\$

**LE SYSTÈME BINAIRE Co-Sc**

ELEMENT /- ELECTRON\_GAS 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!  
ELEMENT VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!  
ELEMENT CO HCP\_A3 5.8933E+01 0.0000E+00 0.0000E+00!  
ELEMENT SC HCP\_A3 4.4956E+01 0.0000E+00 0.0000E+00!

\$  
\$

FUNCTION GHSERCO 2.98140E+02 +310.241+133.36601\*T-25.0861\*T\*LN(T)  
-0.002654739\*T\*\*2-1.7348E-07\*T\*\*3+72527\*T\*\*(-1); 1.76800E+03 Y  
-17197.666+253.28374\*T-40.5\*T\*LN(T)+9.3488E+30\*T\*\*(-9); 6.00000E+03 N !

FUNCTION GHSERSC 2.98150E+02 -8689.547+153.48097\*T-28.1882\*T\*LN(T)  
+0.00321892\*T\*\*2-1.64531E-06\*T\*\*3+72177\*T\*\*(-1); 8.00000E+02 Y  
-7511.295+132.759582\*T-24.9132\*T\*LN(T)-5.73295E-04\*T\*\*2-8.59345E-07\*T\*\*3;  
1.60800E+03 Y  
+261143.04-1817.92245\*T+241.441051\*T\*LN(T)-.117529396\*T\*\*2

+8.7398E-06\*T\*\*3-50607159\*T\*\*(-1); 2.00000E+03 Y  
-30515.246+286.474338\*T-44.2249\*T\*LN(T); 3.20000E+03 N !

FUNCTION GCOFCC 2.98150E+02 +737.832+132.750762\*T  
-25.0861\*T\*LN(T)-.002654739\*T\*\*2-1.7348E-07\*T\*\*3+72527\*T\*\*(-1); 1.76800E+03 Y  
-16770.075+252.668487\*T-40.5\*T\*LN(T)+9.3488E+30\*T\*\*(-9); 6.00000E+03 N REF0 !

FUNCTION GSCFCC 2.98150E+02 3689.547+153.48097\*T  
-28.1882\*T\*LN(T)+.00321892\*T\*\*2-1.64531E-06\*T\*\*3+72177\*T\*\*(-1);8.00000E+02 Y  
-2511.295+132.759582\*T-24.9132\*T\*LN(T)-5.73295E-04\*T\*\*2-8.59345E-07\*T\*\*3;  
1.60800E+03 Y  
+266143.04-1817.92245\*T+241.441051\*T\*LN(T)-.117529396\*T\*\*2  
+8.7398E-06\*T\*\*3-50607159\*T\*\*(-1); 2.00000E+03 Y  
-25515.246+286.474338\*T-44.2249\*T\*LN(T); 3.20000E+03 N REF0 !

FUNCTION GCOSC 2.98150E+02 +.667\*GHSERCO#+.333\*GHSERSC#  
-31996+8.887\*T; 6.00000E+03 N !

FUNCTION GCOCO 2.98150E+02 GCOFCC; 3.20000E+03 N !

FUNCTION GSCSC 2.98150E+02 GSCFCC; 3.20000E+03 N !

FUNCTION GSCCO 2.98150E+02 -GCOSC +GCOCO +GSCSC; 3.20000E+03 N !

FUNCTION UN\_ASS 298.15 0; 300 N !

TYPE\_DEFINITION % SEQ \*!  
DEFINE\_SYSTEM\_DEFAULT ELEMENT 2 !  
DEFAULT\_COMMAND DEF\_SYS\_ELEMENT VA /- !

\$  
\$----- Liquide et solutions terminales --- -----  
\$

PHASE LIQUID % 1 1.0 !  
CONSTITUENT LIQUID :CO,SC : !

PARAMETER G(LIQUID,CO;0) 2.98150E+02 +15395.278+124.434078\*T  
-25.0861\*T\*LN(T)-.002654739\*T\*\*2-1.7348E-07\*T\*\*3+72527\*T\*\*(-1)  
-2.19801E-21\*T\*\*7; 1.76800E+03 Y  
-846.61+243.599944\*T-40.5\*T\*LN(T); 6.00000E+03 N !

PARAMETER G(LIQUID,SC;0) 2.98150E+02 +6478.66+45.427539\*T  
-10.7967803\*T\*LN(T)-.020636524\*T\*\*2+2.13106E-06\*T\*\*3-158106\*T\*\*(-1);  
1.60800E+03 Y  
-11832.111+275.871695\*T-44.2249\*T\*LN(T); 3.20000E+03 N !

PARAMETER G(LIQUID,CO,SC;0) 2.98150E+02 +248608-29.711\*T; 6.00000E+03 N !  
PARAMETER G(LIQUID,CO,SC;1) 2.98150E+02 +70738+32.375\*T; 6.00000E+03 N !

TYPE\_DEFINITION & GES A\_P\_D FCC\_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !

PHASE FCC\_A1 %& 2 1 1 !  
CONSTITUENT FCC\_A1 :CO,SC : VA : !

PARAMETER G(FCC\_A1,CO:VA;0) 2.98150E+02 +737.832+132.750762\*T  
-25.0861\*T\*LN(T)-.002654739\*T\*\*2-1.7348E-07\*T\*\*3+72527\*T\*\*(-1);  
1.76800E+03 Y  
-16770.075+252.668487\*T-40.5\*T\*LN(T)+9.3488E+30\*T\*\*(-9); 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER TC(FCC\_A1,CO:VA;0) 2.98150E+02 1396; 6.00000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER BMAGN(FCC\_A1,CO:VA;0) 2.98150E+02 1.35;6.00000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER G(FCC\_A1,SC:VA;0) 2.98150E+02 -3689.547+153.48097\*T  
 -28.1882\*T\*LN(T)+.00321892\*T\*\*2-1.64531E-06\*T\*\*3+72177\*T\*\*(-1);8.00000E+02 Y  
 -2511.295+132.759582\*T-24.9132\*T\*LN(T)-5.73295E-04\*T\*\*2-8.59345E-07\*T\*\*3;  
 1.60800E+03 Y  
 +266143.04-1817.92245\*T+241.441051\*T\*LN(T)-.117529396\*T\*\*2  
 +8.7398E-06\*T\*\*3-50607159\*T\*\*(-1); 2.00000E+03 Y  
 -25515.246+286.474338\*T-44.2249\*T\*LN(T); 3.20000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER G(FCC\_A1,CO,SC:VA;0) 298.15 +9580-8.6\*T; 6000.00 N !

TYPE\_DEFINITION ' GES A\_P\_D HCP\_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !  
 PHASE HCP\_A3 %' 2 1 .5 !  
 CONSTITUENT HCP\_A3 :CO,SC : VA : !

PARAMETER G(HCP\_A3,CO:VA;0) 2.98150E+02 +310.241+133.36601\*T  
 -25.0861\*T\*LN(T)-.002654739\*T\*\*2-1.7348E-07\*T\*\*3+72527\*T\*\*(-1);  
 1.76800E+03 Y  
 -17197.666+253.28374\*T-40.5\*T\*LN(T)+9.3488E+30\*T\*\*(-9); 6.00000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER TC(HCP\_A3,CO:VA;0) 2.98150E+02 1396; 6.00000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER BMAGN(HCP\_A3,CO:VA;0) 2.98150E+02 1.35;6.00000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER G(HCP\_A3,SC:VA;0) 2.98150E+02 -8689.547+153.48097\*T  
 -28.1882\*T\*LN(T)+.00321892\*T\*\*2-1.64531E-06\*T\*\*3+72177\*T\*\*(-1);  
 8.00000E+02 Y  
 -7511.295+132.759582\*T-24.9132\*T\*LN(T)-5.73295E-04\*T\*\*2-8.59345E-07\*T\*\*3;  
 1.60800E+03 Y  
 +261143.04-1817.92245\*T+241.441051\*T\*LN(T)-.117529396\*T\*\*2  
 +8.7398E-06\*T\*\*3-50607159\*T\*\*(-1); 2.00000E+03 Y  
 -30515.246+286.474338\*T-44.2249\*T\*LN(T); 3.20000E+03 N REF0 !  
 PARAMETER G(HCP\_A3,CO,SC:VA;0) 298.15 +21000; 6000.00 N !

TYPE\_DEFINITION ' GES A\_P\_D BCC\_A2 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !  
 PHASE BCC\_A2 %& 2 1 3 !  
 CONSTITUENT BCC\_A2 :CO,SC : VA : !

PARAMETER G(BCC\_A2,CO:VA;0) 298.15 3248.241+132.65221\*T-25.0861\*T\*LN(T)  
 -2.654739E-3\*T\*\*2-0.17348E-6\*T\*\*3+72527\*T\*\*(-1); 1768.00 Y  
 -14259.666+252.56994\*T-40.5\*T\*LN(T)+934.88E28\*T\*\*(-9); 6000.00 N !  
 PARAMETER TC(BCC\_A2,CO:VA;0) 298.15 1450.00; 6000.00 N !  
 PARAMETER BM(BCC\_A2,CO:VA;0) 298.15 1.35; 6000.00 N !  
 PARAMETER G(BCC\_A2,SC:VA;0) 298.15 -6709.819+152.456835\*T  
 -28.1882\*T\*LN(T)+3.21892E-3\*T\*\*2-1.64531E-6\*T\*\*3+72177\*T\*\*(-1); 800.00 Y  
 -5531.567+131.735447\*T-24.9132\*T\*LN(T) -0.573295E-3\*T\*\*2  
 -0.859345E-6\*T\*\*3;1000.00 Y  
 230161.408-2004.054685\*T+276.7666402\*T\*LN(T) -167.120107E-3\*T\*\*2  
 +15.637371E-6\*T\*\*3-33783257\*T\*\*(-1); 1608.00 Y  
 -25928.011+283.642312\*T-44.2249\*T\*LN(T); 3200.00 N !  
 PARAMETER G(BCC\_A2,CO,SC:VA;0) 298.15 +21000; 6000.00 N !

\$  
 \$ -----Phases intermédiaires-----  
 \$

PHASE COSC3 % 2 .227 .773 !  
 CONSTITUENT COSC3 :CO : SC : !

PARAMETER G(COSC3,CO:SC;0) 2.98150E+02 +.773\*GHSERSC#

+0.227\*GHSERCO# -27499+14.628\*T; 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE COSC2 % 2.333 .667 !  
CONSTITUENT COSC2 :CO : SC : !

PARAMETER G(COSC2,CO:SC;0) 2.98150E+02 +.667\*GHSERSC#  
+.333\*GHSERCO# -29000+12.065\*T; 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE CO2SC % 2.667 .333 !  
CONSTITUENT CO2SC :CO,SC : SC,CO : !

PARAMETER G(CO2SC,CO:SC;0) 298.15 +.667\*GHSERCO#+.333\*GHSERSC#  
-31996+8.887\*T; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(CO2SC,SC:CO;0) 298.15 +.667\*GHSERSC#+.333\*GHSERCO#  
+GSCCO; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(CO2SC,CO:CO;0) 298.15 +GHSERCO#+GCOFCC;  
6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER G(CO2SC,SC:SC;0) 298.15 +GHSERSC#+GSCFCC  
; 6.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,CO,SC:SC;0) 298.15 -8730-17\*T; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,CO,SC:CO;0) 298.15 -8730-17\*T; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,CO:SC,CO;0) 298.15 +62000+8\*T; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,SC:SC,CO;0) 298.15 +62000+8\*T; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,CO,SC:SC;1) 298.15 +15800-10.2; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,CO,SC:CO;1) 298.15 +15800-10.2; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,CO:SC,CO;1) 298.15 -68200+5\*T; 3.00000E+03 N REF0 !  
PARAMETER L(CO2SC,SC:SC,CO;1) 298.15 -68200+5\*T; 3.00000E+03 N REF0 !

PHASE COSC % 2.52 .48 !  
CONSTITUENT COSC :CO : SC : !

PARAMETER G(COSC,CO:SC;0) 2.98150E+02 +.52\*GHSERCO#+.48\*GHSERSC#  
-30998+9.377\*T; 6.00000E+03 N REF0 !

LIST\_OF\_REFERENCES  
NUMBER SOURCE

\$

\$-----

## **Résumé :**

Les lois de la thermodynamique de l'équilibre chimique ont été utilisées pour l'établissement de diagrammes de phases binaires. Il s'agit de la méthode de CALPHAD basée sur l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les différentes phases d'un système binaire donné. Dans cette méthode l'expression de l'enthalpie libre de Gibbs  $G$  de chaque phase étendue comporte trois termes: celui de référence, celui de l'idéalité et le terme d'excès. Ce dernier terme est décomposé selon les polynômes de Redlich-Kister. Dans le cas des solutions solides intermédiaires le nouveau modèle des sous-réseaux de Hillert est introduit avec succès pour tenir compte de la non stoechiométrie. Cette méthode a été appliquée aux systèmes binaires: Ho-Te, Sn-Te, Mg-Ni et Co-Sc, leur diagrammes de phases ont été établis et leurs différentes grandeurs thermodynamiques déterminées et comparées à celles de la littérature.

## **Abstract :**

The thermodynamic laws of the chemical equilibrium were used to establish binary phase diagrams. We used the CALPHAD method with based on the equality of the chemical potential of each component in different phases of a given binary system. In this method there are three terms in the Gibbs enthalpy of each phase: the reference term the ideal term and excess term. To take into account the no stoichiometry of the compounds, the sublattice model of Hillert is used. This method was applied to the Ho-Te, Sn-Te, Mg-Ni and Co-Sc systems. Their phase diagrams were established and all their thermodynamic data are determined, and compared to the literature data.

## **ملخص :**

استخدمت قوانين الترموديناميكا للاتزان الكيميائي لإنشاء مخططات الأطوار الثنائية. استخدمنا طريقة CALPHAD التي تعتمد المساواة بين الجهد الكيميائي لكل مكون في مختلف أطوار نظام ثنائي معين. في هذه الطريقة، تتضمن عبارة المحتوى الحراري الحر  $G$  لكل طور ممتد ثلاثة حدود: حد المرجع، حد المثالية، حد الزائد. ينشر الحد الأخير حسب كثير حدود Redlich-Kister. استعمل نموذج الشبكات الفرعية لـ Hillert بنجاح في وصف المركبات غيرالستوكيومترية. تم تطبيق هذا النموذج في دراسة الأنظمة الثنائية: Ho-Te ، Sn-Te ، Mg-Ni و Co-Sc، حيث أنشئت مخططات أطوارها وحددت مختلف مقاديرها الترموديناميكية التي قورنت بالمعطيات التجريبية.